



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Selección de nuevos tipos de inhibidores de la corrosión de los aceros S355J2N y 80HLES

Titulación: Ingeniería Técnica
Industrial

Especialidad: Mecánica

Alumno/a: Antonio Francisco Cánovas
López

Director/a/s: Joaquín Arias Pardilla
Ginés Martínez Nicolás

Cartagena, de Abril de 2013

Agradecimientos

Al Dr. Joaquín Arias Pardilla, por su paciencia, su constante ayuda y por dirigir y supervisar este proyecto con gran dedicación.

Al Dr. Ginés Martínez Nicolás, por la dirección de este proyecto y su gran ayuda y predisposición en todo momento.

A los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por el interés mostrado en ayudarme y poner a mi disposición sus conocimientos y todo lo necesario para que este proyecto pudiese ser llevado a cabo.

A mis padres y hermano, por su apoyo incondicional y comprensión durante todos estos años de estudios.

A Susana, por ser mi apoyo, por ilusionarme y sacar lo mejor de mí en cada momento.

A mis amigos, por enseñarme a creer en mí y a encontrar el lado positivo.

ÍNDICE

<u>1</u>	<u>INTRODUCCIÓN</u>	<u>6</u>
1.1	CORROSIÓN. FUNDAMENTOS.	6
1.1.1	CLASIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN.	6
1.1.2	POTENCIAL DE CORROSIÓN DE UN SISTEMA.	9
1.1.3	SERIES GALVÁNICAS.	10
1.1.4	PROTECCIÓN DE LOS METALES FRENTE A LA CORROSIÓN.	11
1.2	CURVAS DE POLARIZACIÓN.	13
1.2.1	CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA EN PROCESOS DE CORROSIÓN.	14
1.2.2	CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA EN PROCESOS DE CORROSIÓN.	15
1.3	PASIVACIÓN.	15
1.3.1	CARACTERÍSTICAS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA EN MATERIALES METÁLICOS PASIVABLES.	16
1.3.2	EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADURA.	18
1.4	INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.	19
1.4.1	DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN.	19
1.4.2	CLASIFICACIÓN.	20
1.4.3	LIMITACIONES DE USO.	21
1.4.4	APLICACIONES.	21
1.5	LÍQUIDOS IÓNICOS.	22
1.5.1	INTRODUCCIÓN.	22
1.5.2	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.	22
1.5.3	COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN.	23
1.5.4	APLICACIONES.	24
<u>2</u>	<u>OBJETIVOS</u>	<u>26</u>
<u>3</u>	<u>MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.</u>	<u>28</u>
3.1	ACEROS.	28
3.1.1	ACERO S355J2N.	28
3.1.2	ACERO 80HLES.	29
3.2	LÍQUIDOS IÓNICOS.	30
3.2.1	TETRAFLUOROBORATO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO (LI02).	30
3.2.2	TETRAFLUOROBORATO DE 1-HEXIL-3-METILIMIDAZOLIO (LI06).	31
3.2.3	SALICILATO DE 2-HIDROXIDIETANOLAMONIO (DSA).	31
3.2.4	CITRATO DE 2-HIDROXIETANOLAMONIO (MCI).	32
3.3	PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS.	33
3.3.1	AGUA DESIONIZADA.	33

3.3.2	CLORURO SÓDICO.	33
3.3.3	HIDRÓXIDO DE CALCIO.	33
3.3.4	ÁCIDO CLORHÍDRICO.	34
3.4	ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS.	34
3.4.1	CALIBRE DIGITAL.	34
3.4.2	EQUIPO DE CORTE.	35
3.4.3	TALADRADORA.	35
3.4.4	MACHOS ROSCADOS.	35
3.4.5	VARILLAS ROSCADAS.	36
3.4.6	EMPASTILLADO DE LAS PROBETAS. RESINA.	36
3.4.7	PULIDORA.	36
3.4.8	PAPELES DE DESBASTE.	37
3.4.9	MEDIDA DE LA RUGOSIDAD. RUGOSÍMETRO.	37
3.5	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	38
3.5.1	POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO.	38
3.5.2	ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl.	40
3.5.3	CONTRAELECTRODO DE PLATINO.	40
3.5.4	MEDIDOR DE PH.	41
3.6	ENSAYOS DE INMERSIÓN.	42
3.6.1	MICROSCOPIO ÓPTICO.	42
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
4.1	ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.	44
4.1.1	ELABORACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.	44
4.1.2	REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	49
4.2	ENSAYOS DE INMERSIÓN.	56
4.2.1	CORTE Y DESBASTE.	56
4.2.2	INMERSIÓN.	57
4.2.3	OBTENCIÓN DE RESULTADOS.	57
5	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	59
5.1	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS CON ACERO S355J2N.	59
5.1.1	ENSAYOS CON LI02.	59
5.1.2	ENSAYOS CON LI06.	60
5.1.3	ENSAYOS CON DSA.	66
5.1.4	ENSAYOS CON MCI.	72
5.2	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS CON ACERO 80HLES.	75
5.2.1	ENSAYOS CON MCI.	75
5.3	ENSAYOS DE INMERSIÓN	81
6	CONCLUSIONES	85

6.1	LÍQUIDO IÓNICO LI02.	85
6.2	LÍQUIDO IÓNICO LI06.	85
6.3	LÍQUIDO IÓNICO DSA.	85
6.4	LÍQUIDO IÓNICO MCI.	86
7	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	88



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 CORROSIÓN. FUNDAMENTOS.

Se denomina corrosión (1) al deterioro de un material como consecuencia de un ataque producido por su entorno, o bien la tendencia que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.

Su importancia en la Ingeniería de Materiales surge desde el inicio del uso de materiales metálicos menos nobles que los tradicionales (oro, plata, cobre), pero más económicos.

El fenómeno de corrosión produce grandes daños en la economía de los países, con pérdidas irreversibles de millones de toneladas de metal cada año, lo cual puede llegar a suponer hasta el 4% del PIB de un país.

Se estima que una cuarta parte de dichas pérdidas podría evitarse utilizando materiales y métodos de protección adecuados, lo cual indica la gran importancia que el estudio de los fenómenos de corrosión y los métodos de protección adquiere en la escena industrial actual.

1.1.1 Clasificación y características de los procesos de corrosión.

La clasificación de los distintos procesos de corrosión se puede llevar a cabo atendiendo a diversos criterios (1). A continuación se expondrán las dos clasificaciones más importantes para estos procesos, esto es, clasificación según la morfología del ataque y clasificación según el mecanismo de corrosión, siendo esta última la de mayor importancia desde un punto de vista científico.

1.1.1.1 Clasificación según la morfología de ataque.

- **Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.** El ataque se extiende uniformemente sobre la superficie del metal, siendo la penetración media aproximadamente igual en todos los puntos.

- **Corrosión por picaduras.** El ataque está localizado en zonas aisladas de la superficie, propagándose rápidamente hacia el interior del material en forma de

pequeños túneles o agujeros, que reciben el nombre de picaduras. Suele suceder en metales pasivables, iniciándose a raíz de la rotura local de la película pasiva. Presenta una pequeña pérdida de material, debido al reducido tamaño de la superficie atacada. Pese a ello, los daños ocasionados son importantes con frecuencia.

- **Corrosión en placas o selectiva.** El ataque se localiza en determinadas zonas de la superficie metálica. Un caso característico de este tipo de corrosión se da en aleaciones con distintas fases y distintos contenidos de los materiales de los que están formadas. Estas fases, de una composición química diversa, se comportan de forma diferente ante la corrosión en determinados medios agresivos, originándose en ciertos casos el ataque selectivo sobre alguna de ellas y permaneciendo intactas otras. Se puede considerar como un caso a medio camino entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura.
- **Corrosión en resquicio.** Tiene lugar en uniones, intersticios, zonas roscadas y, en general, en regiones mal aireadas y pobres en oxígeno, o en las cuales la renovación del medio corrosivo es dificultosa. Se debe, frecuentemente, a la formación de pilas de aireación diferencial. La formación de productos sólidos de corrosión, dificulta aún más el acceso de oxígeno, contribuyendo a favorecer el fenómeno.
- **Corrosión intergranular.** El ataque está localizado en los límites de grano del metal, perdiéndose la coherencia entre granos y provocando un empeoramiento significativo de sus características mecánicas iniciales.
- **Corrosión bajo tensión.** Aparece, sobre todo, en metales aleados sometidos a esfuerzos de tracción y en contacto con un medio agresivo. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan normalmente a la dirección de aplicación del esfuerzo.

1.1.1.2 Clasificación según el mecanismo de corrosión.

- Corrosión directa.

Tiene lugar cuando no hay posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie del metal, debido a que se encuentra a altas temperaturas. Se trata de una reacción química heterogénea directa entre la superficie metálica y un gas agresivo (generalmente O_2), dando lugar a la formación de óxidos “in situ” sobre la superficie metálica.

Se da en ausencia de electrolito, siendo un proceso de corrosión generalizado. La circulación de electrones e iones se produce a través de la película de óxido.

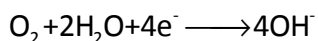
- Corrosión electroquímica.

Se debe a la actuación de pilas electroquímicas, donde el metal sufre disolución en las regiones anódicas, no habiendo ataque en las catódicas. Este tipo de corrosión contribuye en mayor grado al fallo de los metales que la corrosión directa.

Se produce cuando los metales están en contacto con medios de conductividad electrolítica y, de acuerdo con esto, es necesaria la presencia de moléculas de agua en la superficie para que tenga lugar.

Mediante la unión eléctrica de dos metales distintos en el seno de una disolución conductora, debido a la diferencia de potencial entre ambos, se genera una corriente eléctrica que es transportada en el electrolito por los aniones y cationes hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente. La superficie metálica con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída, dejando los átomos metálicos sus electrones en el seno de la disolución como ion positivo. La superficie con menor tendencia a la disolución (zona catódica) permanece inmune al ataque, recibiendo los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador presente en el electrolito, normalmente O_2 en medios neutros y alcalinos y H^+ en ácidos.

En estos casos, las reacciones en el cátodo son:



O bien

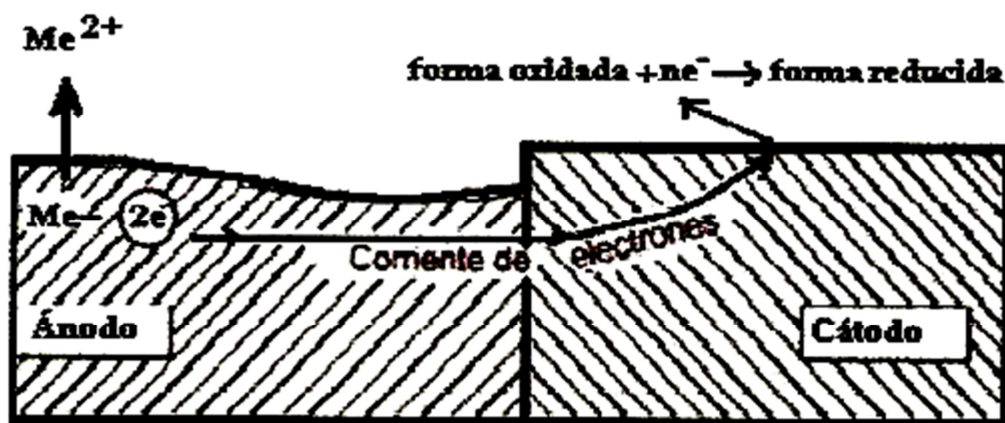
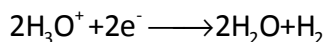


Figura 1.1. Esquema de funcionamiento de una pila local de corrosión.

En resumen, un proceso de corrosión electroquímica sucede en presencia de electrolito, a temperaturas moderadas y en la zona anódica. La circulación de electrones se produce desde el ánodo al cátodo a través del propio metal, cerrándose el circuito a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.

1.1.2 Potencial de corrosión de un sistema.

Se trata del potencial de un metal que se corroe libremente, sin ninguna señal externa impuesta, y que corresponde a la corriente de corrosión del sistema (2). Se puede definir como la diferencia de potencial uniforme a través de la interfase entre un metal que se corroe y su ambiente electrolítico. Cuando la diferencia de potencial entre la zona catódica y anódica es nulo, el voltaje de la celda electrolítica es cero. Sin embargo, el metal puede haber adquirido un potencial medible respecto a un electrodo de referencia, esto es, el potencial de corrosión. Este valor de E_{corr} está relacionado con los procesos de formación y ruptura de películas de un metal.

Cabe destacar que el potencial de corrosión no se trata de un potencial de equilibrio, ya que aunque se da en él un equilibrio eléctrico, hay transformación neta de sustancia, con la única condición de que exista equivalencia entre las velocidades globales de oxidación y de reducción.

La diferencia entre la corriente de oxidación y reducción (o corriente neta) en el sistema a este potencial es, por tanto, también cero y su valor se puede medir, de igual manera

que el potencial de corrosión, con un electrodo de referencia independiente del sistema corrosivo.

1.1.3 Series galvánicas.

Al formarse un par galvánico, el material con menor potencial de reducción ejercerá de ánodo en la pila y, sobre él, se producirá el deterioro, mientras que el de mayor potencial quedará protegido. Por ello, es necesario conocer el potencial electroquímico para cada sistema.

Para ello, existen las series electroquímicas de potenciales normales, en las cuales se ordenan los distintos sistemas de equilibrio metal/catión según su tendencia a la reducción u oxidación, todos ellos referidos al sistema H^+ / H_2 a 1 atm y 25 °C.

A pesar de esto, son valores poco utilizados en la práctica, siendo más habitual la utilización de las denominadas series galvánicas, que permiten conocer el comportamiento anódico y catódico de los metales que forman un par galvánico y están situados en un medio agresivo determinado.

La figura 1.2 refleja la serie galvánica en agua de mar en sentido correlativo desde los metales más activos a los más nobles, en el sentido de la oxidación.

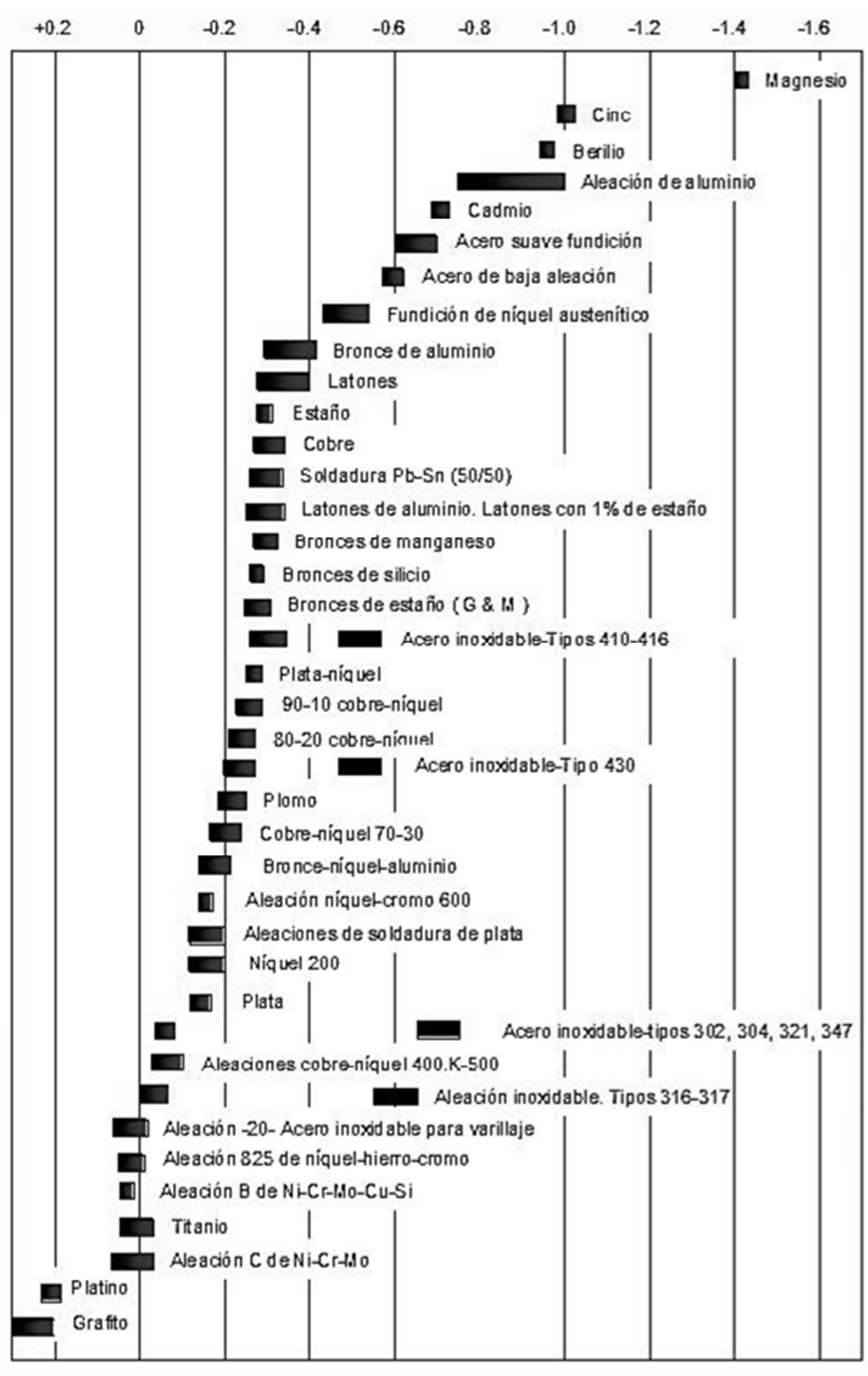


Figura 1.2. Serie galvánica de metales en agua del mar en un rango de temperaturas de 10 a 27 °C.

1.1.4 Protección de los metales frente a la corrosión.

Existen diversas técnicas que se pueden utilizar para la protección de los metales frente a la corrosión (3). Es importante, para evitar o retrasar la corrosión de un metal, la aplicación previa de dichas técnicas.

Se debe tener claro en qué ambiente de trabajo se va a emplazar el material y con qué otros materiales va a estar en contacto, ya que se trata de un aspecto decisivo a la hora de elegir el material y el método de protección que se empleará.

De elevada importancia es el diseño en, por ejemplo, estructuras metálicas, ya que influye bastante en el desarrollo o no de corrosión. Así mismo se deberá formar al personal técnico sobre los diferentes aspectos de la corrosión, la degradación y protección contra dichos fenómenos, y fomentar la investigación en materiales y sus procesos de degradación posibles.

Como métodos de protección más comunes, se podrían citar los siguientes:

- **Galvanizado.** Consiste en el recubrimiento del hierro y del acero por inmersión en un baño de cinc fundido a altas temperaturas. Al ser el cinc un elemento más oxidable, es decir, menos noble, que el acero o el hierro, se genera un óxido estable que protege al metal de la oxidación al exponerse al oxígeno presente en el aire.
- **Niquelado.** Consiste en aplicar en la superficie de un metal, generalmente acero, una capa de níquel. Al ser el níquel un metal resistente ante diversos agentes que favorecen la corrosión, se ha extendido como un método adecuado de protección.
- **Protección catódica.** Se trata del método de protección más importante de los utilizados para evitar la corrosión de estructuras en contacto con medios acuosos. Su fundamento es el siguiente: si se fuerza el potencial de toda la superficie metálica para que se desplace hasta un valor inferior al del potencial de equilibrio, el cual separa los campos de estabilidad del metal y de sus iones, dicha superficie metálica actuará como cátodo y no se corroerá.
- **Protección anódica.** Se basa en la característica de los metales pasivables de experimentar una notable reducción en la velocidad de disolución al aumentar su potencial por encima del potencial crítico de pasivación. Se fuerza el desarrollo de películas de pasivación sobre la superficie del metal que se quiere proteger, separándolo de esta manera del medio agresivo. Esto se consigue haciendo pasar a través del metal una corriente anódica de una magnitud suficiente para mantenerlo en una zona de pasividad.

- **Pasivación.** Consiste en la polarización, a potenciales más negativos, de la superficie del material metálico a proteger, de modo que se alcance un grado de polarización en el cual la superficie del metal se presenta inmune a la corrosión. Este concepto se desarrollará con más profundidad en el apartado 3 de esta introducción.

1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Es necesario desarrollar el concepto de polarización, para estar en condiciones de analizar la influencia de diversos factores en la intensidad de corrosión y, por tanto, en la velocidad de corrosión. Se define polarización como la disminución de la diferencia de potencial entre electrodos, que aparece al cerrarse el circuito eléctrico del que forman parte. Dicha diferencia de potencial se produce debido a la variación de condiciones en la interfase metal-líquido, ocasionando la variación de velocidades de las reacciones anódica y catódica.

Según el fenómeno causante de la polarización, se pueden distinguir tres tipos de mecanismos:

a) Polarización de concentración o difusión.

Variación del potencial de un electrodo como consecuencia de los cambios de concentración en las inmediaciones de su superficie y motivados por el flujo de corriente, que altera la composición del electrolito.

b) Polarización de resistencia.

Se origina como consecuencia de cualquier caída óhmica alrededor del electrodo. Puede deberse a la formación de precipitados o películas sobre la superficie metálica, que dificulten el paso de corriente.

c) Polarización de activación.

Está relacionada con la energía de activación que se necesita para que la reacción de electrodo se verifique a una determinada velocidad. Aparece a causa de la barrera de energía que debe salvar el electrón en el intercambio a través de la intercara electrodo/electrolito.

1.2.1 Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.

Observando la Figura 1.3, se tiene que al alcanzar el potencial de Nernst o de estabilización para el equilibrio $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$ e imponer al sistema mayores potenciales, el equilibrio se desplaza en oxidación y empieza a apreciarse una respuesta en intensidad (1).

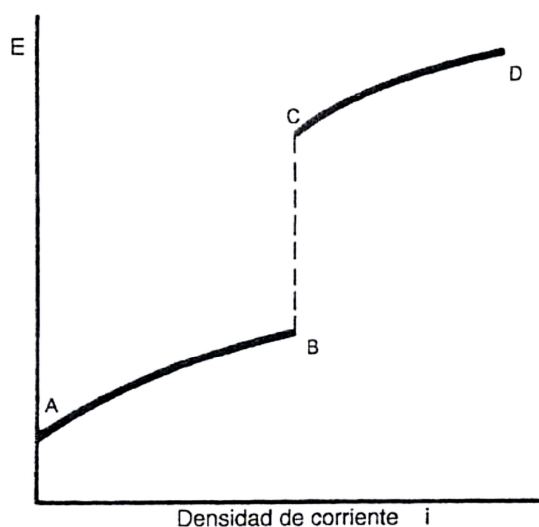
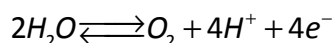


Figura 1.3. Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

En general, si no tiene lugar con anterioridad el fenómeno de pasivación, al aumentar la densidad de corriente se alcanza un punto en el que el proceso anódico queda restringido por la máxima velocidad de difusión que posibilita a los cationes abandonar la superficie anódica. El cambio de pendiente en la curva de polarización anódica se produce, pues, por la aparición de fenómenos de pasivación o debido a que se ha alcanzado la corriente límite de difusión.

A potenciales superiores, si se alcanza el potencial correspondiente a la oxidación del disolvente de acuerdo con el equilibrio



se observará nuevamente un paso de corriente, esta vez como consecuencia del intercambio de electrones correspondiente a dicho equilibrio.

1.2.2 Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.

La reducción de agua en medios aireados a pH neutro o alcalino y la reducción de iones hidronio en fenómenos de corrosión en medio ácido son, como se ha comentado anteriormente, las reacciones catódicas más comunes.

En la curva de polarización catódica (Figura 1.4) los cambios de pendiente no se deben a fenómenos de pasivación, pues éstos son habitualmente anódicos, de forma que los saltos se deben únicamente a que se ha alcanzado la corriente límite de difusión.

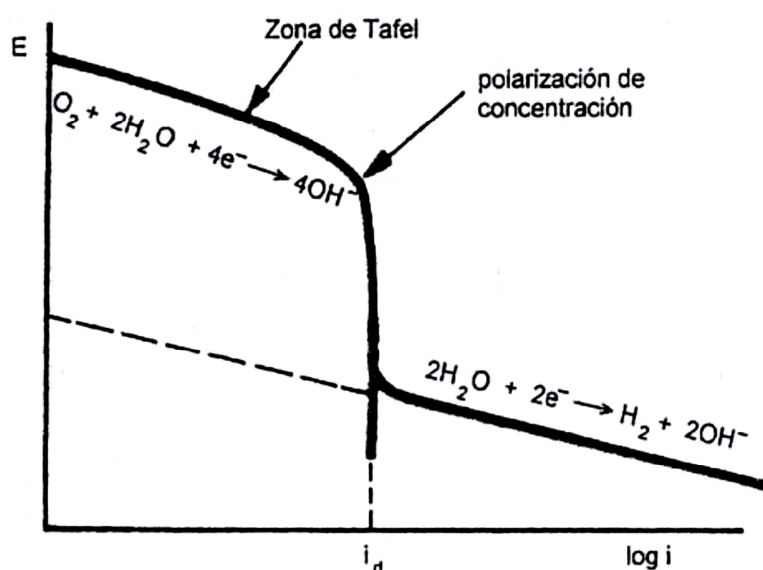


Figura 1.4. Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro o alcalino.

1.3 PASIVACIÓN.

Se denomina pasivación a la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los cuales, según la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y disolverse con cierta velocidad mediante mecanismos de corrosión electroquímica.

Este fenómeno se debe, normalmente, a la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que aísla prácticamente el metal de medio. Electroquímicamente hablando, es preciso disponer de las condiciones adecuadas respecto a pH y potencial para que pueda

formarse la película. Además de esto, existen otros factores, como la presencia de agua, que condicionan la formación de dicha película.

También puede darse por la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica.

Se considera que un metal es pasivable si al producirse un aumento en la concentración de un agente oxidante, la velocidad de corrosión es menor a la que tiene lugar con concentraciones de oxidante más bajas.

1.3.1 Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables.

Para distintos valores de potencial anódico impuestos a un metal pasivable mediante un potenciostato, registrando los datos de intensidad correspondientes, se obtiene generalmente una curva de polarización como la mostrada en la figura 1.5:

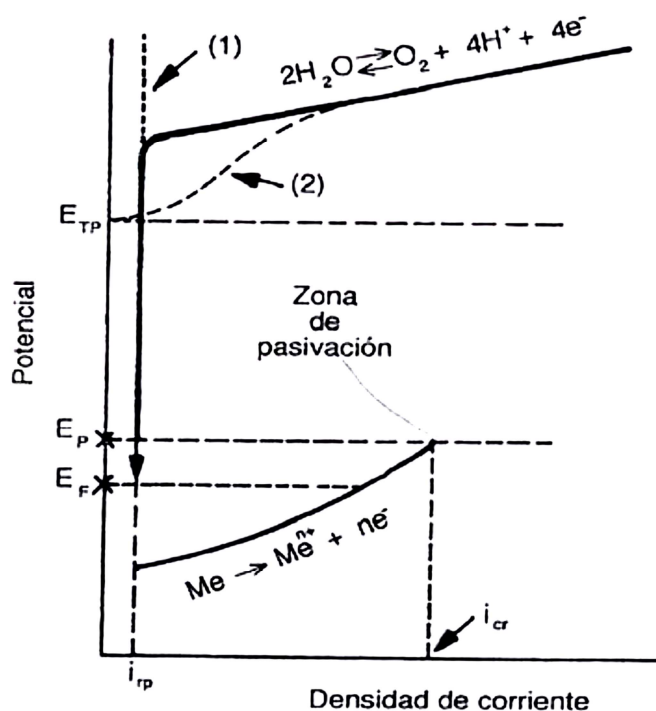


Figura 1.5. Curva de polarización anódica característica obtenida sobre un material metálico pasivable.

(1) Comienzo del aumento en el valor de la intensidad una vez alcanzado el potencial de oxidación del agua. (2) Aumento en el valor de la intensidad antes de alcanzar el potencial de oxidación del agua. Zona de transpasivación.

Al imponer potenciales superiores al de Nernst para el equilibrio $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$, dicho equilibrio se desplaza en oxidación, obteniendo registros de intensidad que aumentan al subir el potencial, algo similar a lo que ocurre en las curvas de polarización anódica en materiales convencionales. Pese a ello, en el caso de un material pasivable, para un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación E_p y, antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión, tiene lugar una caída considerable de la respuesta en intensidad hasta un valor que se conoce como densidad de corriente residual de pasivación i_{rp} . La disminución de la intensidad es debida a la aparición del fenómeno de pasivación.

El máximo valor de corriente registrado justo al colocar el material al potencial de pasivación es conocido como densidad de corriente crítica i_{cr} .

En un intervalo de potenciales, que define la zona de pasivación y durante el cual la respuesta en intensidad es i_{rp} , la película pasiva se mantiene estable.

A potenciales convenientemente elevados y, siempre que la película pasiva sea conductora de electrones, se puede producir el desplazamiento en oxidación de otro equilibrio de oxidación-reducción distinto al de oxidación del metal. En concreto, tiene lugar la oxidación del agua, debido a que en la mayoría de situaciones ésta estará presente en la superficie del metal. Si se llega a este potencial de oxidación del agua, tiene lugar el trasvase de electrones que corresponden al nuevo equilibrio y se empieza a registrar nuevamente un aumento en la respuesta en intensidad (Figura 1.5 (1)).

Sin embargo, puede suceder que comience a registrarse un aumento de la intensidad antes de llegar al potencial de oxidación del agua. Este fenómeno, conocido como transpasivación, puede darse en determinadas condiciones, que van a depender de la composición de la capa pasiva a los citados altos valores de potencial y del medio en el que trabaje el metal. Concretamente, este fenómeno sucede cuando, en un principio y a potenciales más bajos, la capa pasiva está formada por productos oxidados de muy poca o nula solubilidad en el medio subyacente siendo, por tanto, estable. En condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos y solubles en el medio.

Se produce un paso, por tanto, de una zona pasiva donde la corrosión puede considerarse prácticamente despreciable, a una zona transpasiva donde se alcanza un nivel de corrosión considerable (Figura 1.5 (2)).

Si tras completar el trazado de la curva de pasivación, se traza una curva de retorno imponiendo potenciales cada vez más bajos, al alcanzar el potencial de pasivación y superarlo no se produce un aumento brusco de intensidad como sería de esperar si la curva de retorno coincidiese con la original. Solamente al llegar a un potencial muy cercano pero un poco inferior a E_p , se produce un aumento en el registro de intensidad. Este potencial de reactivación recibe el nombre de potencial de Flade, E_f (Figura 1.5).

La diferencia entre el potencial de pasivación y el de Flade es debida a impedimentos cinéticos en el proceso de disolución de la película pasiva, muy ligados a las características propias de la película pasiva y del medio que rodea al metal. Una vez que se forma la película pasiva, se mantiene estable en un intervalo de potenciales comprendido entre E_{TP} y E_f . Valores positivos del potencial de Flade indican condiciones favorables para la formación de la capa pasiva y su estabilidad, mientras que valores negativos implican poca estabilidad de dicha película.

Un aumento en la concentración de determinados aniones agresivos, como el anión Cl^- , muy abundante en la naturaleza, hace que la curva de pasivación para un material en concreto pueda cambiar y, además de aumentar la corrosión generalizada, se pueden producir roturas locales de la película pasiva que impliquen fenómenos de ataque localizado o picadura. Para que se produzcan picaduras, además de la presencia del anión agresivo que rompa la película pasiva de manera local, el material debe operar por encima de un cierto valor de potencial, que se conoce como potencial de picadura, E_p^* .

1.3.2 Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura.

Para saber si un material es susceptible de sufrir corrosión por picadura (1), se necesitan conocer algunos potenciales críticos que indicarán los límites para los cuales dicho material estará protegido frente a este tipo de corrosión (Figura 1.6). Estos potenciales son:

- a) Potencial de ruptura E_r . Límite de potencial por encima del cual comienzan a formarse las picaduras.
- b) Potencial de protección E_{pr} . Límite de potencial por debajo del cual la cavidad se sitúa en condiciones de inmunidad termodinámica, esto es, la picadura deja de ser activa.

Cuando el material se encuentre trabajando en un potencial que se sitúe entre E_r y E_{pr} no aparecerán nuevas picaduras. Sin embargo, las ya existentes seguirán desarrollándose.

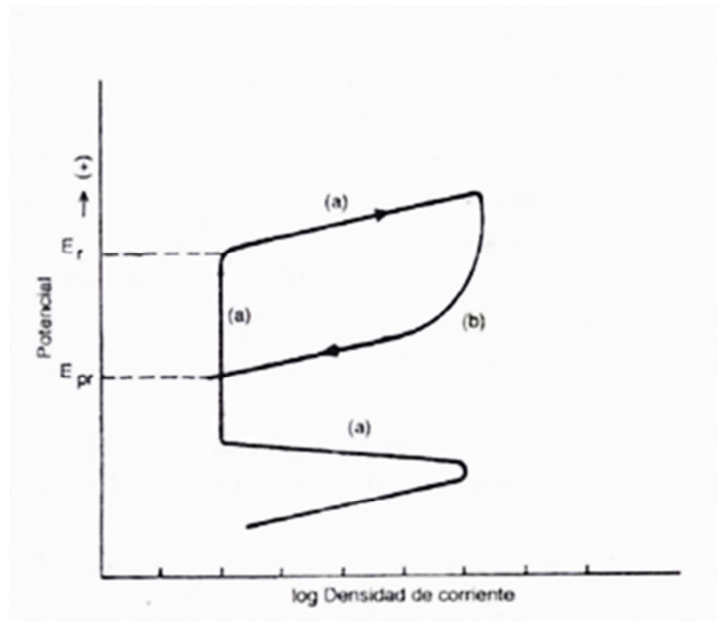


Figura 1.6. Curva potenciostática cíclica para la determinación de E_r y E_{pr} .

A la hora de determinar estos potenciales críticos, el procedimiento más correcto consiste en el trazado de la curva potenciostática cíclica. Se trata de imponer una variación continua de potenciales a una velocidad de barrido concreta, aumentando algunos mV por segundo a partir de un potencial suficientemente bajo, hasta alcanzar E_r , el cual se detecta por el aumento de la densidad de corriente a pesar de estar en la zona de pasivación, tal y como se citó anteriormente. Posteriormente, se completa el trazado con la curva de retorno hasta el potencial de partida. Dicha curva cortará a la curva inicial a un valor de potencial superior o inferior al de corrosión. El punto de corte define el potencial de protección o de Flade.

1.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

1.4.1 Definición e importancia de los inhibidores de corrosión.

Se denomina inhibidor a cualquier sustancia de una sola fase cuya presencia no influye en el desarrollo de un proceso electroquímico, pero que produce un retraso del mismo mediante la modificación del estado superficial del metal (3). Dicho de otra manera, se trata de una sustancia que, añadida al medio en pequeñas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión.

Debido al muy extendido uso de los metales en la actualidad, cobra especial relevancia el uso de inhibidores que reduzcan las pérdidas por corrosión, permitan el uso de aleaciones más económicas o aumenten la vida útil de equipos e instalaciones.

1.4.2 Clasificación.

El empleo de inhibidores puede hacerse prácticamente en cualquier proceso de corrosión, existiendo un amplio número de sustancias que pueden actuar como tal. Sin embargo, a efectos prácticos, deben presentar cierta rentabilidad y esto es algo que sólo un número limitado de ellos ha conseguido. Pese a ello, es una cantidad a tener en cuenta y conviene establecer una clasificación, que puede hacerse atendiendo a diversos factores.

La clasificación más clara y extendida es la que tiene en cuenta el mecanismo de acción de los inhibidores, que según esta ordenación pueden ser de varios tipos:

- a) **Inhibidores de interfase.** El inhibidor forma una capa monomolecular por adsorción sobre la superficie del metal.
- b) **Inhibidores de membrana.** El recubrimiento de la superficie se desarrolla en espesor formando una capa polimolecular. Estos inhibidores producen capas de conversión superficial.
- c) **Inhibidores de capa difusa.** Se deposita una capa protectora sobre el metal, a partir de una reacción desarrollada a cierta distancia del electrodo, en la capa líquida de difusión.
- d) **Inhibidores pasivantes.** Son de tipo anódico y actúan formando una capa protectora de óxido sobre la superficie del metal o completando la ya existente de forma natural. Son de los más eficaces pero no queda asegurada la estabilidad de la pasivación, pudiéndose ocasionar picaduras.
- e) **Inhibidores neutralizadores.** Modifican el medio reduciendo su agresividad. Se utilizan en medios ácidos débiles, donde la reacción catódica principal es la reducción de protones.
- f) **Inhibidores captadores de oxígeno.** Se utilizan usualmente como complementos de una desaireación térmica o mecánica y en instalaciones de vapor. Su mecanismo de acción se reduce a una simple reacción química con el oxígeno, pasando éste a formar parte de un producto no corrosivo, o convirtiéndose en agua.

1.4.3 Limitaciones de uso.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el uso de los inhibidores se reduce a los casos en los que resultan rentables, limitándose su uso, generalmente, a recintos gaseosos cerrados o fluidos que se recirculan, ya que en atmósfera abierta o en instalaciones en las que el fluido pasa una única vez, suelen ser costosos. Además de esto, se debe garantizar la compatibilidad del inhibidor con el producto y su no intromisión en el proceso técnico.

La mayoría de inhibidores de origen orgánico muestran poca eficacia a la hora de combatir un ataque debido al oxígeno disuelto en las soluciones acuosas, salvo que contengan grupos pasivantes. Otro efecto desfavorable es su naturaleza polar, que proporciona una actividad superficial que en algunos casos genera espumas o emulsiones. Para evitar este problema puede convenir la adición de agentes que mitiguen estos efectos.

En ocasiones, una sustancia puede comportarse como inhibidora de la corrosión de un metal y acelerar el proceso de corrosión de otro, o producir productos dañinos. Para evitar estos problemas se debe tener un pleno conocimiento de los componentes del sistema y del inhibidor, asumiendo que cada inhibidor se comportará de una manera específica en función del metal al que se pretenda proteger.

En el ámbito ecológico, se deben tratar las sustancias residuales para impedir la contaminación ambiental, o bien reducir las purgas, aumentando la suciedad del líquido recirculado, que puede resultar cada vez más agresivo. En este caso, aún con los inhibidores adecuados, el grado de corrosión puede resultar mayor que en ausencia de éstos.

1.4.4 Aplicaciones.

Son multitud las aplicaciones prácticas que tienen los inhibidores en la actualidad, siendo las más importantes en sistemas de refrigeración, operaciones de decapado o en la industria del petróleo.

1.5 LÍQUIDOS IÓNICOS.

1.5.1 Introducción.

Los líquidos iónicos pueden considerarse como un nuevo y destacado tipo de disolventes, cuyo uso y número de patentes crece muy rápidamente desde que se empezaron a investigar, a partir de 1995, debido a sus numerosas aplicaciones.

Se definen como sales fundidas convencionales, o sales con temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua, siendo con frecuencia estables en dicha sustancia.

Su composición química suele ser consistente, aun variando sus propiedades y composición, teniendo una estructura que se compone de un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a las combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de líquidos iónicos es muy grande, siendo relativamente fácil descubrir un nuevo tipo, pero costando más trabajo y dinero determinar su utilidad y determinar sus propiedades físicas y químicas.

En un principio, estos materiales se desarrollaron para su utilización como electrolitos, aunque como un nuevo tipo no convencional de disolvente, han ido ganando importancia e interés, debido a sus características:

- Volatilidad prácticamente nula.
- Presión de vapor casi cero al estar compuestos de iones en su totalidad.
- Inflamabilidad despreciable.
- Alta estabilidad térmica y bajo punto de fusión.
- Miscibilidad controlada con compuestos orgánicos y agua.

1.5.2 Propiedades físicas y químicas.

Sus propiedades vienen determinadas por su composición y la estructura de los aniones y cationes que los forman. Se pueden ajustar variando la estructura y las combinaciones de cationes y aniones, siendo precisamente esta versatilidad una de las principales características de este tipo de líquidos. Según el tipo de cadena presente en el líquido iónico, las propiedades de éste pueden variar:

- **Punto de fusión.** Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados suelen ser líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas de formación lenta al solidificar. El punto de fusión decrece según el siguiente orden:
 $Cl^- \rightarrow PF_6^- \rightarrow BF_4^-$.

Los tetrafluoroboratos de 1 - alquil - 3 - metilimidazolio con cadenas cuyo número de átomos varía entre 2 y 10, cristalizan al enfriar por debajo de -80 °C, mientras que con cadenas de entre 12 y 18 átomos son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido. Un comportamiento parecido se puede observar para las sales de hexafluorofosfato.

- **Temperatura de descomposición.** El límite superior del rango de liquidus suele ser fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los líquidos iónicos, debido a que la mayoría de ellos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe la estabilidad, teniendo lugar la pirolisis a temperaturas entre 350 y 450 °C. Las temperaturas de descomposición varían dependiendo del tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden de estabilidad térmica: $Cl^- < PF_6^- \approx BF_4^- < (CF_3SO_2)_2N^-$.
- **Viscosidad.** Las viscosidades de los líquidos iónicos a temperatura ambiente varían desde unos 10 cP hasta valores que incluso superan los 500 cP, dependiendo este valor de la temperatura, presión e impurezas de manera considerable. Para líquidos iónicos con un anión en común, se tiene que cuanto más largas sean las cadenas de alquilo, más viscoso será el fluido.
- **Densidad.** Oscila entre 1,12 y 2,4 g/cm^3 y se trata de la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura.
- **Miscibilidad.** Su miscibilidad con agua varía desde completamente miscible hasta casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, la impureza más común en los líquidos iónicos es el agua, hasta en los hidrófobos, que pueden absorber rápidamente la humedad ambiental. Respecto a los disolventes no polares, está empíricamente demostrado que los líquidos iónicos tienden a ser inmiscibles con ellos. Los ésteres, dentro de los disolventes con mayor polaridad, presentan una solubilidad variable con líquidos iónicos.
- **Polaridad.** La constante dieléctrica de los líquidos iónicos se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor según aumenta la longitud de cadena alquímica. Para un mismo anión, la polaridad decrece al aumentar la longitud de cadena, teniendo también influencia la naturaleza del anión. Con cambios de catión y anión se puede ajustar el valor de la constante dieléctrica.

1.5.3 Comportamiento frente a la corrosión.

Los líquidos iónicos pueden reutilizarse con facilidad, tienen una alta estabilidad térmica y electroquímica y no son inflamables. Debido a estas características tan peculiares, han sido probados en diversos procesos como catalizadores, disolventes, medios de separación y extracción, fluidos térmicos y lubricantes, así como en procesos de electroquímica, petroquímica, bioquímica y en otras áreas obteniendo resultados positivos. Gracias a dichas bondades, pueden ser empleados en la industria como disolventes de diseño, optimizando de este modo el proceso en el que son utilizados.

1.5.4 Aplicaciones.

Las importantes aplicaciones industriales de los líquidos iónicos, resaltan la necesidad de conocer su comportamiento corrosivo frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Sin embargo, no hay muchos trabajos sobre esta área de conocimiento. Como ejemplo, las investigaciones sobre corrosión realizadas con sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0,36 a 1,30 mm/año y 3,1 a 13 mm/año, respectivamente.

En la mayoría de casos se detecta un comportamiento activo/pasivo de corrosión, menos en líquidos iónicos con iones cloruro, que no permiten la formación de películas pasivas estables.

Estos estudios muestran una buena resistencia a la corrosión en líquidos iónicos puros para todos los materiales estudiados desde temperatura ambiente hasta incluso 70 °C.

Se ha observado pasivación con diversos líquidos iónicos, pudiendo producir el catión de imidazolio la inhibición de la corrosión en ensayos de inmersión para líquidos iónicos puros. Pese a ello, la presencia de agua puede producir hidrólisis del anión, formándose ácidos y apareciendo corrosión no uniforme.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

El objetivo en el desarrollo del presente proyecto es el estudio del comportamiento que presentan cuatro líquidos iónicos (LI02, LI06, DSA y MCI) como inhibidores de la corrosión, si son añadidos a distintos medios (neutro, básico y ácido) y su efecto sobre dos tipos de acero, S355J2N y 80HLES.

Este estudio se llevará a cabo mediante diversas técnicas electroquímicas de evaluación de la velocidad de corrosión, como son la resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

3 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

A continuación se procederá a la descripción, de una manera breve, de los materiales empleados durante la realización del proyecto. Estas descripciones se basan en los fundamentos teóricos presentados en la introducción.

3.1 ACEROS.

3.1.1 Acero S355J2N.

Se trata de un acero estructural no aleado laminado en caliente, diseñado para la construcción con unas determinadas exigencias (4). En concreto, este acero presenta un valor mínimo de límite elástico para un espesor < 16 mm de 355 N/mm² (MPa) y la temperatura de transición de rotura dúctil a frágil es de -20°C. Su estado de suministro es laminado de normalización.

Para la elaboración de las probetas utilizadas en este trabajo, se partió de unas placas de dicho acero con diferentes geometrías y de un espesor de 5 mm.

Cabe destacar algunas de sus propiedades mecánicas, las cuales se reflejan, conforme a la norma EN 10025-2:2006, en la tabla 3.1:

Densidad	7850 kg/m ³
Dureza	130 – 185 HB
Resistencia a la tracción (Rm)	470 – 630 N/mm ²
Módulo de elasticidad (E)	210 000 N/mm ²
Límite elástico (Re)	355 N/mm ²
Módulo de rigidez	8 100 N/mm ²
Alargamiento (A)	22 %
Coefficiente de dilatación térmica (α)	$1,2 \cdot 10^{-5} (^{\circ}\text{C})^{-1}$
Coefficiente de Poisson (ν)	0,3

Tabla 3.1. Propiedades mecánicas del acero S355J2N.

Respecto a la composición química del acero, recogida en la norma EN 10025-2:2006, se muestra el balance de los elementos que componen la aleación en la siguiente tabla:

Elemento		Porcentaje en la composición del material
Carbono	C	$\leq 0,20$
Silicio	Si	$\leq 0,55$
Manganeso	Mn	$\leq 1,6$
Fósforo	P	$\leq 0,025$
Azufre	S	$\leq 0,025$
Cobre	Cu	$\leq 0,55$

Tabla 3.2. Composición química del acero S355J2N.

3.1.2 Acero 80HLES.

Se trata de un acero microaleado perteneciente al grupo de aceros denominados de alta resistencia (5). Está especialmente diseñado para la construcción naval. Más que a su composición química, su alta resistencia es fruto de los tratamientos térmicos aplicados durante su fabricación. Posee una gran relación resistencia/peso por lo que permite trabajar con menores espesores, reduciendo el peso de la estructura. Presenta como inconvenientes su elevado precio y la dificultad a la hora de encontrar suministros.

Para la realización de las probetas se parte de placas de diferentes geometrías con un espesor de 9,4 mm.

A continuación se citan sus principales propiedades mecánicas (4):

Densidad	7 850 kg/m ³
Dureza	250 HB
Resistencia a la tracción (Rm)	$\geq 780 \text{ N/mm}^2$
Módulo de elasticidad (E)	205 000 N/mm ²
Límite elástico (Re)	$\geq 700 \text{ N/mm}^2$
Alargamiento (A)	$\geq 15 \%$

Tabla 3.3. Propiedades mecánicas del acero 80HLES.

En la siguiente tabla se puede ver su composición química:

Elemento		Porcentaje en la composición del material
Níquel	Ni	4 – 4,8
Manganeso	Mn	≤0,55
Cromo	Cr	≤0,55
Molibdeno	Mo	≤0,5
Silicio	Si	≤0,25
Carbono	C	≤0,15
Fósforo	P	≤0,015
Azufre	S	≤0,005

Tabla 3.4. Composición química del acero 80HLES.

3.2 LÍQUIDOS IÓNICOS.

Se procede a la enumeración de los cuatro líquidos iónicos seleccionados para la realización de los ensayos de corrosión de este proyecto. Todos ellos son líquidos iónicos estables en presencia de agua y oxígeno.

3.2.1 Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio (LI02).

El tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio (1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate en inglés) se adquirió de la casa Salvent Innovation (6). De aquí en adelante se utilizará la abreviatura LI02 para referirse a él. La Figura 3.1 muestra su estructura molecular:

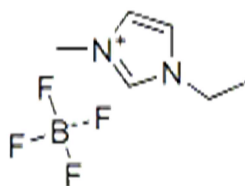


Figura 3.1. Estructura molecular del LI02.

A continuación se indican algunas de sus principales propiedades (7):

- Fórmula molecular: $C_6H_{11}F_4N_2B$
- Masa molecular: 197,98 g
- Densidad: 1.294 g/mL

- Pureza: 98%
- Conductividad: 12 mS/cm

3.2.2 Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LI06).

El tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate en inglés) se adquirió de la casa Solvionic (8). De aquí en adelante se utilizará la abreviatura LI06 para referirse a él. La Figura 3.2 muestra su estructura molecular:

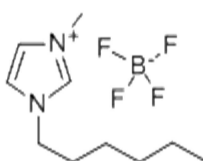


Figura 3.2. Estructura molecular del LI06.

A continuación se indican algunas de sus principales propiedades:

- Fórmula molecular: $C_{10}H_{19}F_4N_2B$
- Masa molecular: 254,12 g
- Densidad: 1.149 g/mL
- Pureza: 98%

Se trata de un líquido transparente de tono entre amarillo y naranja de aspecto viscoso.

3.2.3 Salicilato de 2-hidroxidietanolamonio (DSa).

El salicilato de 2-hidroxidietanolamonio (2-hydroxydiethylammonium salicylate en inglés), a partir de ahora DSa, se trata de un líquido iónico con la siguiente estructura molecular:

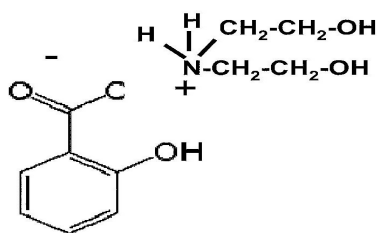


Figura 3.3. Estructura molecular del DSa.

Sus características principales son las siguientes:

- pH (estado puro): 7,85
- Conductividad eléctrica: $176,4 \times 10^{-6}$ S
- Viscosidad: 1,74 Pa·s

Se trata de un líquido amarillento y miscible con agua. Una vez agitada la mezcla, ésta tiene la apariencia del agua, totalmente transparente e incolora.

3.2.4 Citrato de 2-hidroxietanolamonio (MCI).

Denominado Citrato de 2-hidroxietanolamonio (2-hydroxyethanolammonium citrate en inglés), a partir de ahora MCI, se trata de un líquido iónico con la siguiente estructura molecular:

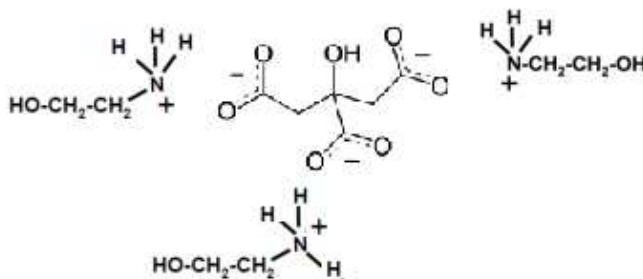


Figura 3.4. Estructura molecular del MCI.

Al tratarse de un producto en investigación no se dispone de los valores de muchas de sus propiedades, a continuación se presentan los valores para algunas propiedades:

- pH: 8,33
- Conductividad eléctrica: $365,4 \times 10^{-6}$ S
- Viscosidad: 1,84 Pa·s

3.3 PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS.

Se han empleado tres tipos distintos de electrolitos para la realización de los ensayos: medio neutro, básico y ácido. Para su preparación se han empleado las sustancias que se citan a continuación.

3.3.1 Agua desionizada.

Se trata de un agua destilada para laboratorio y uso industrial, que presenta las siguientes características:

Conductividad en origen: $<5\mu\text{S}/\text{cm}$

pH: 6,5 – 7

3.3.2 Cloruro sódico.

El cloruro de sodio utilizado en la preparación de las disoluciones fue *SodiumChloride* (RFE, USP, BP, Ph.Eur., JP) PRS-CODEX, de la casa *Panreac* (9):

Presenta las siguientes características físicas y químicas:

Fórmula molecular	NaCl
Masa molecular	58,44 g
Aspecto	Polvo cristalino de color blanco
Solubilidad en agua	360 g/l (20°C)
Densidad	2,17 g/l
Punto de fusión	804 °C
Punto de ebullición	1413 °C
pH (50 g/l)	6

Tabla 3.5. Características físico-químicas del cloruro de sodio.

3.3.3 Hidróxido de calcio.

Se ha utilizado un hidróxido de calcio de la casa *Merck*, con las siguientes características (9):

Fórmula molecular	Ca(OH) ₂
Masa molecular	74,093 g
Aspecto	Piedras de color blanco
Solubilidad en agua	0,185 g/l (25°C)
Densidad	2211 kg/ m ³
Punto de descomposición	380 °C
pH (50 g/l)	12,5 – 12,8

Tabla 3.6. Características físico-químicas del hidróxido cálcico.

3.3.4 Ácido clorhídrico.

Se ha utilizado un ácido clorhídrico con un 37% de pureza de la casa Panreac, que presenta las siguientes características:

Fórmula molecular	HCl
Masa molecular	36,46 g
Aspecto	Líquido transparente incoloro
Miscible con agua	Sí
Densidad	1,19 g/l
Punto de fusión	-25 °C
Punto de ebullición	85 °C
pH (50 g/l)	7

Tabla 3.7. Características físico-químicas del ácido clorhídrico.

3.4 ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS.

3.4.1 Calibre digital.

Para la medición del área de trabajo elegida (20x20 mm) sobre las placas de acero para su posterior corte, se ha utilizado un calibre digital o pie de rey (Ver Figura 3.5) con un rango de 0 a 150 mm y con una graduación de 0,02 mm.

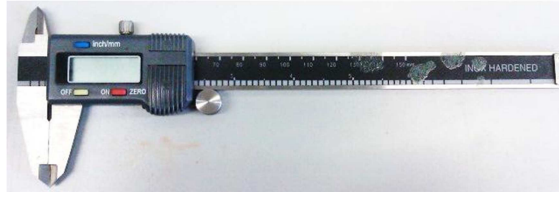


Figura 3.5. Calibre digital.

3.4.2 Equipo de corte.

Para el corte de las placas de acero para su posterior utilización en la elaboración de las probetas, se ha utilizado una cortadora radial de la casa *Buehler* modelo *Metaserv* (Ver figura 3.6). El corte del acero se ha llevado a cabo con un disco de carburo de silicio, situado en el interior de la cortadora.



Figura 3.6. Cortadora radial BuehlerMetaserv.

3.4.3 Taladradora.

Para la realización del orificio en el cual va roscada la varilla, se ha utilizado una taladradora acoplada a un soporte de precisión que permite controlar la profundidad de los orificios a realizar.

3.4.4 Machos roscados.

El roscado de los orificios ha sido realizado con machos 352/M4X0.70 HSS, de una manera progresiva.

3.4.5 Varillas roscadas.

Se han utilizado varillas roscadas de cobre que se ajustan al orificio hecho en la probeta y que permiten la continuidad eléctrica hasta la superficie a ensayar, así como la sujeción en el vaso.

3.4.6 Empastillado de las probetas. Resina.

A la hora de hacer las probetas utilizadas en los ensayos, se han empastillado las muestras de acero con una resina denominada *VariDur10* de la marca *Buehler*. Se caracteriza por ser una resina acrílica que autopolimeriza en frío. Se forma mezclando metilmetacrilato líquido con un polvo endurecedor y, una vez que endurece, se muestra inerte hasta los 75-100 °C, siendo adecuada para ensayos a temperatura ambiente como los que han sido llevados a cabo durante la ejecución del presente proyecto.

3.4.7 Pulidora.

Para llevar a cabo el desbaste y pulido de la muestra de acero ya empastillada, se ha empleado una pulidora de la casa *Buehler*, modelo *Phoenix Beta* (Ver figura 3.7). Este equipo permite el pulido de las muestras de forma automática, pese a ello, se ha optado por llevar a cabo esta operación de manera manual, a una velocidad de giro de entre 150 y 200 rpm.



Figura 3.7. Pulidora Phoenix Beta de Buehler.

3.4.8 Papeles de desbaste.

Los papeles acoplados a la pulidora durante el desbaste de la probeta son de carburo de silicio, aptos para el pulido de acero y suministrados por la casa *Presi* (Ver figura 3.8). Se han utilizado los siguientes números de grano: 180, 240, 400, 600 y 1200, siguiendo este orden de grano para cada una de las probetas.



Figura 3.8. Papeles de desbaste para acero

3.4.9 Medida de la rugosidad. Rugosímetro.

El equipo utilizado para la medición de la rugosidad de las probetas es un rugosímetro de contacto PL100 SM. Con él se ha comprobado que la rugosidad de las muestras entraba dentro de un orden aceptable y no presentaba variaciones considerables.

La rugosidad se ha medido en tres zonas distintas de la probeta, considerando únicamente los valores R_t (máximo desnivel, o altura desde el punto más alto al punto más bajo) y R_a (Rugosidad media). Este proceso se ha llevado a cabo para todas las probetas, calculando posteriormente la media de dichos valores, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

R_a	0,08 μm
R_t	0,91 μm

Tabla 3.8. Rugosidad media y máximo desnivel.

El rugosímetro lleva asociado un software, RT-150, que permite la configuración y ejecución de las funciones que se pueden llevar a cabo con el equipo.

Es importante resaltar que la rugosidad es un factor que puede influir en la corrosión de manera significativa, por lo que a la hora de realizar los ensayos de laboratorio, todas las probetas deberían tener la misma rugosidad. Para tal efecto, antes de comenzar un ensayo y tras el lijado de las probetas, se deben medir sus valores de rugosidad para asegurar que el experimento se va a llevar a cabo en unas condiciones óptimas y los resultados obtenidos no se van a ver alterados.

3.5 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.

3.5.1 Potenciostato/Galvanostato.

A la hora de llevar a cabo los ensayos electroquímicos se han utilizado dos equipos: *VersaStat MC*, de la casa *Princeton Applied Research*, y *Voltalab 21/PGP 201*, de la casa *RadiometerAnalytical*. Estos equipos imponen a la probeta estudiada, denominada electrodo de trabajo, el potencial deseado respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente.

Para la realización de los experimentos, es necesario disponer de un electrodo auxiliar, que recibe el nombre de contraelectrodo, para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y permitir pasar una corriente entre ambos. Dicho contraelectrodo debe ser de un material inerte que no influya en el sistema estudiado metal/medio agresivo.

3.5.1.1 Versastat MC.

Este equipo se trata de un Potenciostato/Galvanostato/Analizador de impedancia.



Figura 3.9. Versastat MC.

Es capaz de medir la impedancia estándar para operaciones simultáneas o independientes, de 10 μ Hz a 1MHz sin necesidad de un analizador independiente (10).

Posee un rango de polarización de $\pm 650\text{mA}$ / $\pm 10\text{V}$, alta velocidad de medición de corriente continua y secuenciación del experimento.

Los datos obtenidos durante los experimentos son procesados por el software *VersaStudio*, que muestra los resultados mediante gráficos y tablas con cada punto representado en el gráfico.

3.5.1.2 Voltalab 21/PGP 201.

Se trata de un equipo de análisis cuantitativo que automatiza y simplifica los análisis electroquímicos mediante calibraciones estándar o respecto a un elemento de referencia.



Figura 3.10. Voltalab 21/PGP 201.

Puede ser utilizado como un instrumento autónomo si se programa desde su panel frontal, con velocidades de barrido de hasta 2,5 V/s. Si se utiliza mediante el software que proporciona la empresa, *VoltaMaster 4*, la velocidad de barrido máxima es de 10 mV/s, válida para ensayos de corrosión (11).

Es capaz de registrar valores de resistencia a la polarización y potencial de corrosión durante períodos muy largos, así como otros diversos ensayos de corrosión, pero no permite análisis de impedancia.

Características principales:

Voltaje máximo	$\pm 20 \text{ V}$
Corriente máxima	$\pm 1 \text{ A}$
Voltaje máximo de polarización	$\pm 4 \text{ V}$
Precisión de corriente	$0,1 \text{ nA}$
Precisión de voltaje	1 mV

Tabla 3.9. Características principales Voltalab 21/PGP 201.

Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados mediante el software, anteriormente mencionado, *VoltaMaster 4*, que muestra los resultados de forma gráfica, así como los valores tabulados de los puntos representados en los gráficos.

3.5.2 Electrodo de referencia Ag/AgCl.

Se utiliza para medir el potencial contra otros electrodos ya que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido. En este caso se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, modelo 5240 de la casa Crison, con las siguientes características:

- Longitud: 120 mm
- Diámetro: 12 mm
- Rango de temperatura: $0^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$
- Elemento de referencia: Cristales de Ag/AgCl encapsulados
- Diafragma: Cerámico
- Electrolito: CRISOLYT
- Material del cuerpo: Vidrio
- Conector: S7

3.5.3 Contraelectrodo de platino.

Electrodo empleado para cerrar el circuito y así poder aplicar una corriente al electrodo de trabajo. Debido a que el proceso ocurrido sobre este electrodo no es de importancia, suele emplearse un material inerte, que en este caso es platino, para evitar su disolución. También recibe el nombre de electrodo auxiliar.

3.5.4 Medidor de pH.

Para caracterizar las disoluciones preparadas se ha determinado el pH. Para ello se ha utilizado un medidor de pH de marca *Eutech*, modelo *Cyberscan pH600* (Ver figura 3.11), que permite verificaciones rápidas y precisas de pH.



Figura 3.11. Medidor de pH EutechCyberscan pH600

Características:

Rango de pH	-2.00 a 19.99
Resolución y precisión (± 1 LSD)	0.1/ 0.01 y ± 0.01 pH
Rango voltaje	± 2000 mV
Resolución y precisión (± 1 LSD)	0.1 mV y ± 0.2 mV
Rango de temperaturas	-10.0 a 110.0 °C
Resolución y precisión	0.1 °C
Compensación de temperatura	Automático / Manual (0 a 100 °C)
Número de puntos de calibración	Hasta 6 puntos
Alarma	Sí (máx. 30 días)
Opciones de memoria de pH	USA, NIST, DIN, PWB
Selección personalizada de memoria	Sí (2 a 5)
Pendiente/ Inclinación pantalla	Yes (Pantalla + Símbolo)
Entradas	Toma de corriente continua, conector de 8 pines, BNC
Pantalla LCD	Retroiluminada, matriz de puntos
Memoria	500 lotes de datos
Salidas	Sí (IrDA/ RS232C)
Funciones especiales	Indicador de estabilidad; Autodiagnóstico; Memoria no volátil; Bloqueo y auto apagado tras 20 minutos
GLP	Sí
Protección de acceso	IP67
Energía	Baterías 4 'AAA' x 1.4V o adaptador de corriente 9VDC

Tabla 3.10. Características EutechCyberscan pH600

3.6 ENSAYOS DE INMERSIÓN.

3.6.1 Microscopio óptico.

El estudio y valoración de los ensayos de inmersión realizados, se ha llevado a cabo con un microscopio óptico marca Nikon con cabeza binocular. Se ha utilizado el objetivo 20x.



Figura 3.12. Microscopio óptico Nikon.



industriales

etsii UPCT

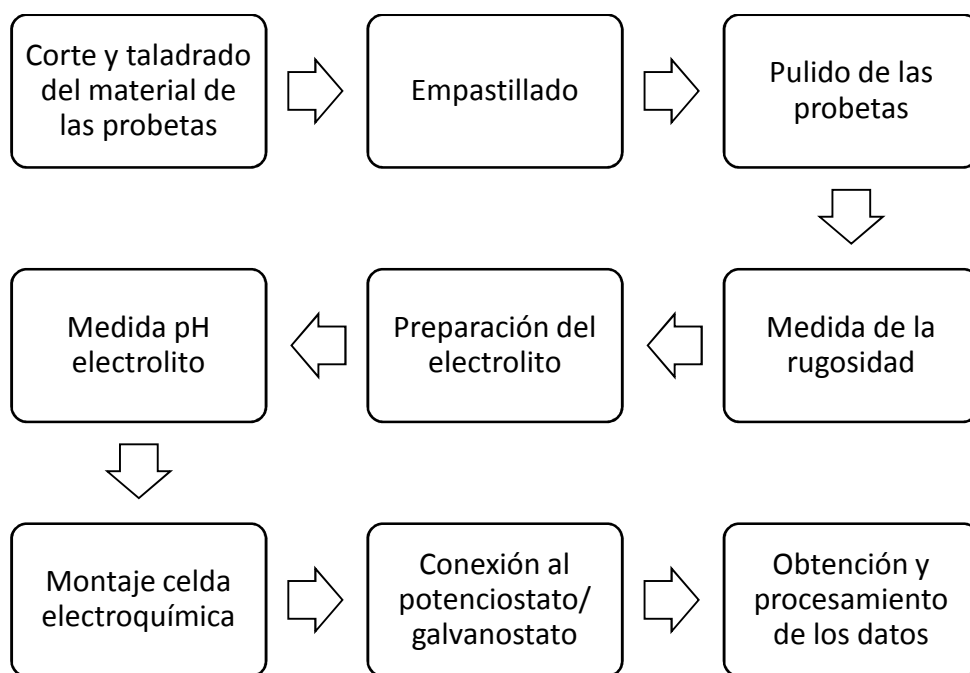
CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

De una manera general, el procedimiento seguido a la hora de realizar los ensayos electroquímicos se puede resumir en el siguiente Esquema 4.1:



Esquema 4.1: Sucesivas etapas para la obtención de los datos experimentales.

4.1.1 Elaboración y preparación de las probetas.

4.1.1.1 Cortado y taladrado.

Para la realización de las probetas, el primer paso es cortar las placas de acero suministradas. Para ello se ha utilizado la cortadora radial descrita anteriormente y se han cortado placas de 20x20x5 mm en el caso del acero S355J2N y de 20x20x9,4 mm para el acero 80HLES. El espesor de las placas no se ha modificado con el objeto de garantizar una buena profundidad de taladrado y que el roscado sea óptimo.

Una vez cortados los trozos de acero, se realiza un orificio de 3,5 mm en una de las caras, mediante el uso de una taladradora y un soporte vertical, al cual se le hace una

rosca con los machos de roscar descritos con anterioridad, para garantizar la conductividad eléctrica en la probeta.

El resultado obtenido se puede apreciar en la Figura 4.1:



Figura 4.1. Probeta cortada, taladrada y roscada. Ensamblaje de la varilla.

4.1.1.2 Embutido.

En este paso se sitúa la probeta en un molde cilíndrico, previamente untado con pasta de silicona para que no se adhiera la resina, el cual se rellena con la mezcla viscosa de líquido y polvo endurecedor VariDur10 anteriormente descrita. Se deja a temperatura ambiente unos diez minutos hasta que se solidifique.

Una vez hecho esto se recubre la zona de contacto entre la varilla de cobre y el acero con un recubrimiento plástico, que se adhiere a la varilla al aplicársele calor. De esta forma se evita que tanto el agua como otros agentes entren en contacto con la probeta, pudiendo perturbar los resultados de los ensayos. La parte superior de la varilla queda descubierta para posibilitar el contacto posterior con el potencióstato.



Figura 4.2. Probeta terminada.

4.1.1.3 Pulido.

Una vez que la probeta está empastillada, se ha procedido al pulido de la superficie descubierta, es decir, la que va a estar expuesta a los ensayos electroquímicos. Para ello se utilizó la pulidora metalográfica con discos de carburo silicio para aceros, siguiendo el orden de tamaño de grano siguiente: 180, 240, 400, 600 y 1200.

A la hora de cambiar entre un disco y otro de diferente tamaño de grano, se ha procedido a la limpieza de la probeta con agua con el fin de eliminar cualquier impureza o restos de granos del anterior disco.

Una vez terminado todo el proceso, se procede a la limpieza de la probeta con etanol, de forma que se eliminan las posibles impurezas restantes, y su posterior secado con una pistola de aire frío.

Al finalizar este paso y, si no se procede a la utilización inmediata de la probeta, se le aplica una capa de pasta de silicona para protegerla de posibles agentes oxidantes. Una vez que se vaya a usar se limpia con hexano para eliminar cualquier resto de dicha capa.

4.1.1.4 Medida de la rugosidad.

Como se ha comentado anteriormente, es de gran importancia el control de rugosidad de las probetas, con el fin de garantizar que la rugosidad máxima no sobrepasa $0,1\ \mu\text{m}$ y que las diferentes muestras van a tener una rugosidad aproximadamente del mismo valor, algo necesario para garantizar una correcta comparación de resultados entre las diferentes probetas.

De acuerdo con lo anterior, se realizaron medidas de rugosidad en tres zonas distintas de cada probeta, teniendo en cuenta los valores de máximo desnivel (R_t) y rugosidad media (R_a).

La media de las mediciones realizadas queda reflejada en la tabla 3.8. Un ejemplo más detallado de algunas de ellas se muestra en la siguiente tabla:

Nº de medición	Probeta	Ra (μm)	Rt (μm)
1	1	0,067	1,045
2	1	0,074	0,743
3	1	0,071	0,740
4	2	0,076	0,690
5	2	0,080	0,738
6	2	0,069	0,642
7	3	0,084	1,087
8	3	0,129	0,962
9	3	0,089	0,743

Tabla 4.1. Extracto de mediciones de máximo desnivel y rugosidad media.

4.1.1.5 Celda electroquímica.

La celda electroquímica en la cual se han llevado a cabo los ensayos electroquímicos del presente proyecto está compuesta de los siguientes elementos:

- **Vaso de precipitado.** Es el recipiente donde se contienen los elementos que forman la celda electroquímica. Tiene una capacidad de 400 ml.
- **Tapa de plástico.** Tapa circular del tamaño del vaso de precipitado. Dispone de tres agujeros en los que se introducen el electrodo de referencia, el de trabajo y el contraelectrodo, de forma que mantengan la misma disposición espacial en las sucesivas repeticiones de los ensayos dentro de la celda electroquímica.
- **Electrodo de referencia.** Electrodo de Ag/AgCl detallado en el capítulo 3 (Figura 4.3).
- **Electrodo de trabajo.** Es el electrodo que va a ser sometido a estudio. En este caso el electrodo de trabajo ha sido la probeta de acero anteriormente descrita.
- **Contraelectrodo de platino.** Electrodo fabricado en platino detallado en el capítulo 3 (Ver Figura 4.3).
- **Barra de cobre.** Barra cilíndrica fabricada en cobre, en cuyo interior se sitúa un orificio roscado con el fin de conectar la varilla roscada de la probeta en él (Ver Figura 4.3). De esta manera se puede prolongar la longitud del electrodo de trabajo y se mantiene una buena conductividad eléctrica. El interés en la prolongación de dicho electrodo surge a partir de la necesidad de una buena sujeción de la probeta al soporte.



Figura 4.3. De izquierda a derecha: Barra de cobre, electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de platino.

- **Soporte de sujeción.** Se trata de un soporte vertical provisto de pinzas regulables en cualquier dirección espacial que permiten situar el electrodo de trabajo a la altura y en la posición deseadas.
- **Electrolito.** Es el medio en el que se llevan a cabo los ensayos y donde tienen lugar las reacciones electroquímicas. Todos los electrolitos empleados han sido preparados con agua desionizada, a la que se ha añadido las cantidades convenientes de otros compuestos para la preparación de los distintos medios. Independientemente del tipo de electrolito empleado, se ha podido añadir posteriormente, en concentraciones que más adelante se citan y dependiendo del caso, alguno de los cuatro inhibidores citados con anterioridad. Se detallan a continuación los medios con los que se ha trabajado:
 - **Medio neutro.** Se ha utilizado como medio neutro agua de mar creada artificialmente en laboratorio, con 250 ml de agua destilada y una proporción de 30 g/l de cloruro sódico. En este caso, por lo tanto, se ha utilizado una cantidad neta de 7,50 g de NaCl. Se ha obtenido un valor de pH de 6,8.
 - **Medio básico.** Se obtiene a partir del medio neutro relatado en el apartado anterior más la adición proporcional de 0,185 g/l de Ca(OH)_2 , cantidad que corresponde a su saturación en agua. Para la preparación de este medio se han utilizado 0,046 g de Ca(OH)_2 , lo cual da una idea de la baja solubilidad de este compuesto en agua. Se ha obtenido un valor de pH de 12.

- **Medio ácido.** Se ha añadido al agua destilada una concentración de 1 M de ácido clorhídrico al 37%. En el caso de una pureza del 100%, siendo su peso molecular de 36,46 g, se necesitarían 36,45 g/l para conseguir una concentración de 1 M y, en el caso presente, 9,11 g en 250 ml de agua destilada. Como lo que se tiene es un compuesto diluido al 37% se han necesitado 24,62 g de HCl para conseguir dicha concentración, correspondiente a 98,49 g/l. Se ha obtenido un valor de pH de 0,2.

El montaje de la celda electroquímica (Ver Figura 4.4) se ha llevado a cabo de la siguiente manera, se ha vertido el electrolito en el vaso de precipitado y se ha colocado la tapa, introduciendo en sus orificios el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, siendo este último previamente roscado en la barra de cobre y sujeto mediante el soporte de sujeción.

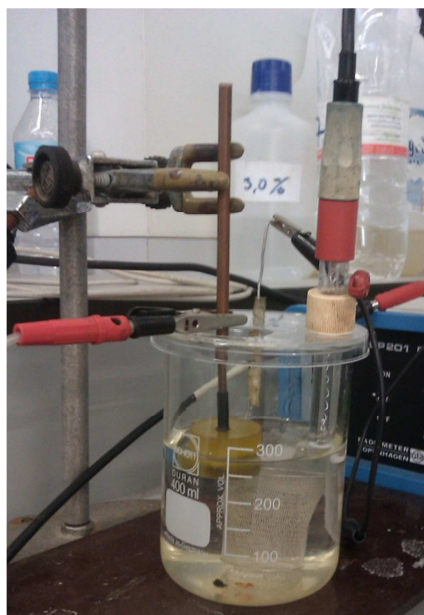


Figura 4.4. Montaje final de la celda electroquímica.

4.1.2 Realización de los ensayos electroquímicos.

Una vez preparada la celda electroquímica, se ha procedido a la conexión de la mencionada celda al potenciostato mediante tres cables que comunican eléctricamente los electrodos con el aparato. Este proceso se aplica de igual forma para los distintos ensayos llevados a cabo, los cuales se detallan a continuación.

4.1.2.1 Ensayo de potencial de circuito abierto.

Se trata de un ensayo en el cual no se aplica al sistema ningún potencial o corriente externos, esto es, se deja que evolucione de forma libre en célula electrolítica. El equipo registra cada cierto tiempo, definido previamente mediante el programa informático, un valor de potencial. Durante el proceso, se va obteniendo una gráfica donde se aprecia la evolución del potencial en función del tiempo. Al finalizar, se tiene la representación del potencial con el tiempo con la duración deseada.

La prueba ha sido realizada mediante los dos programas asociados a los dos potenciostatos definidos anteriormente, es decir, *VersaStudio* y *Voltamaster4*. Se ha escogido la determinación de un punto por cada segundo transcurrido, y los ensayos han tenido una duración variable (12).

En primer lugar se realiza una prueba de 12 o 24 horas, dependiendo del acero y medio utilizados, para determinar el tiempo que tarda en estabilizarse el potencial.

Una vez conocido el tiempo de estabilización, se realiza la prueba durante ese tiempo y, tras comprobar que efectivamente el potencial se muestra estable, se procede a la realización de la prueba de impedancia, la cual debe hacerse una vez que el potencial no varíe significativamente.

Por tanto, se trata de una prueba que no da pistas sobre la velocidad de corrosión del metal estudiado, pero que es necesaria como antesala de algunos de los ensayos que sí que permiten valorar dicha magnitud.

4.1.2.2 Potenciometría.

Esta técnica, realizada tanto en *VersaStat* como en *Voltalab* y en los cuales es denominada como *Potentiodynamic* y *Pitting Corrosion*, respectivamente, es la técnica mediante la que se obtienen las anteriormente mencionadas curvas de polarización, las cuales, junto con el potencial de circuito abierto, van a permitir conocer el tipo de comportamiento del metal estudiado, pudiéndose encontrar en la zona de corrosión generalizada, en la zona de pasivación o en la zona de transpasivación, dependiendo de si se sitúa en la zona inferior, vertical o superior de dicha curva.

Mediante este método (12), es posible conocer el Potencial de Flade o de picadura, indicativo del potencial a partir del cual en el material comenzarán a formarse picaduras como ya se ha explicado antes. Además, se refleja con claridad la corriente y el potencial de corrosión del material, i_{corr} y e_{corr} .

La obtención de las curvas se realiza mediante la imposición de una variación continua de potenciales hasta que se llega a la zona de transpasivación, donde se producirá un

aumento de la densidad de corriente aun estando en la zona de pasivación. Se ha procedido de dos formas, deteniendo el experimento tras llegar a esta zona o completando el trazado de la curva de retorno hasta el potencial de corrosión. En esta última se obtiene el valor del potencial de Flade al cortar a la curva inicial.

Para llevar a cabo este ensayo se ha procedido a la imposición de un potencial inicial de -1V, con una velocidad de barrido de 1 mV/s, correspondiendo el resto de programación del software a los parámetros mostrados en las siguientes imágenes:

Properties for Potentiodynamic

Endpoint Properties	Value	Versus
Initial Potential (V)	-1	vs Ref
Final Potential (V)	1	vs Ref

Scan Properties	Value
Step Height (mV)	5
Step Time (s)	5
Scan Rate (mV/s)	1
Total Points	401

Figura 4.5. Parámetros de programación de la curva de polarización en el software VersaStudio.

Pitting corrosion

Potential are set versus ☐ OCP (Free) ☒ REF potential

Polarise WORK at Initial potential mV

Scan potential at Scan rate mV/sec.

If current is > Current threshold mA

☒ Hold potential for Duration sec.

☒ Reverse the scan direction from anodic to cathodic direction :

Stop the pitting test if potential < mV
or if current < A

Maximum range Open circuit at end ☒

Minimum range Ohmic Drop Comp.

Filter R to compensate ohm

D/A OUT initial mV

D/A OUT final mV

A/D IN ☐

OK Cancel

Potentials are measured versus REF.

Figura 4.6. Parámetros de programación de la curva de polarización en el software VoltaMaster4.

En la figura 4.7 se muestran las principales modificaciones que los distintos tipos de inhibidores introducen en el desarrollo de las curvas características del sistema inhibido

(3). Todos los tipos de inhibidor tienen como efecto común la reducción en la intensidad de corrosión.

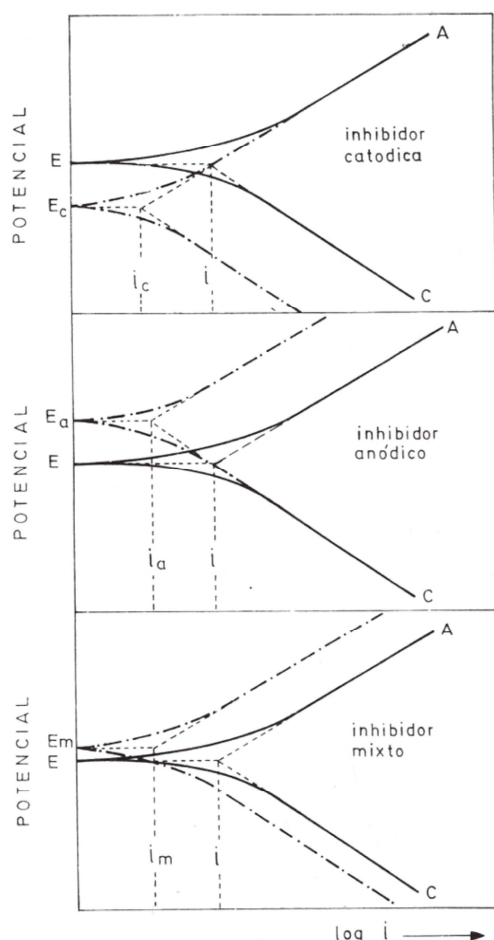


Figura 4.7. Esquemas de las modificaciones introducidas en las curvas de polarización por los inhibidores anódicos, catódicos y mixtos. Las situaciones reales suelen ser más complejas, pues no sólo se desplazan paralelamente las curvas hacia menores intensidades, sino que también puede cambiar la pendiente de las mismas.

4.1.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Conocida como EIS por sus siglas en inglés, se trata de un método electroquímico cuyo fundamento es la aplicación de una pequeña señal de potencial, de pequeña amplitud y en torno al potencial de equilibrio, al electrodo de trabajo y la medida de su respuesta en intensidad a frecuencias variables. El equipo procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, proporcionando como resultado unos valores de impedancia que corresponden a cada frecuencia estudiada. Esta relación entre valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancia (12).

Los espectros de impedancia que se obtienen son, generalmente, analizados mediante un circuito eléctrico equivalente, compuesto por componentes como resistencias, inductancias o capacitancias, de forma que reproduzcan los espectros medidos.

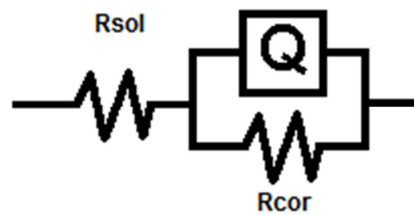


Figura 4.8. Circuito equivalente de Randles.

En este caso el circuito utilizado para el ajuste de los datos experimentales es de los más sencillos que se pueden utilizar, es el llamado circuito de Randles (Figura 4.8). Compuesto por una resistencia y capacidad en paralelo y a su vez en serie con otra resistencia. El significado de los distintos elementos del circuito equivalente es el siguiente:

- **Rsol:** Esta resistencia se refiere a la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, en nuestro caso dada la conductividad de los medios utilizados este valor debería ser pequeño y relativamente constante.
- **Q:** Capacidad de la doble capa del electrodo. En vez de un condensador ideal se utiliza un elemento de fase constante (Constant phase element, CPE en inglés) caracterizado por un valor de capacidad y elevada a un exponente (n). El valor de este exponente será más cercano a 1 cuanto mayor sea el carácter capacitivo del elemento. Utilizando este tipo de elemento se obtiene un mejor ajuste de los datos experimentales.
- **Rcor:** Resistencia a la polarización o resistencia de transferencia de carga. Su valor estará relacionado con la velocidad de corrosión del sustrato. Este será el valor que utilizaremos para monitorizar el aumento o disminución de la resistencia frente a la corrosión de las probetas, puesto que a partir del valor de esta resistencia se puede calcular la velocidad de la reacción electroquímica asociada, en este caso la de corrosión.

La figura 4.9 muestra el aspecto característico de los valores de impedancia del modelo Randles al representar los valores de componente de impedancia real frente a la negativa de la componente imaginaria. Como se puede observar se obtiene un semicírculo, donde el valor de la resistencia de la disolución se puede leer en la intersección entre el eje real y los valores a alta frecuencia, cerca del origen de la representación, mientras que el valor de la resistencia a la polarización o transferencia de carga se puede obtener de la otra intersección entre los datos y el eje real a la derecha.

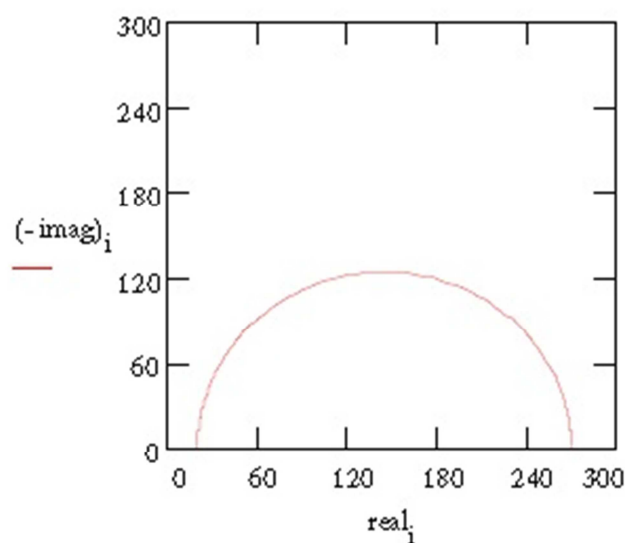


Figura 4.9. Aspecto característico de la representación de la parte real e imaginaria de la impedancia del modelo Randles.

El ensayo se ha llevado a cabo con el equipo VersaStat y se ha utilizado la siguiente configuración para ello:

Properties for Potentiostatic EIS		
AC Properties		Value
Start Frequency (Hz)	100000	
End Frequency (Hz)	0.01	
Amplitude (mV RMS)	10	
DC Properties		Value Versus
Step or Scan	Step	
Potential (V)	0	vs OC
Scan Properties		Value
Point Spacing	Logarithmic	
Number of Points	30	
Points Per Decade	10	
Data Quality	3	
Measurement Delay (s)	0	

Figura 4.10. Parámetros de programación de la EIS en el software VoltaMaster4.

Y finalmente los datos se han ajustado utilizando el programa ZSimpWin, que se muestra en la figura 4.11.

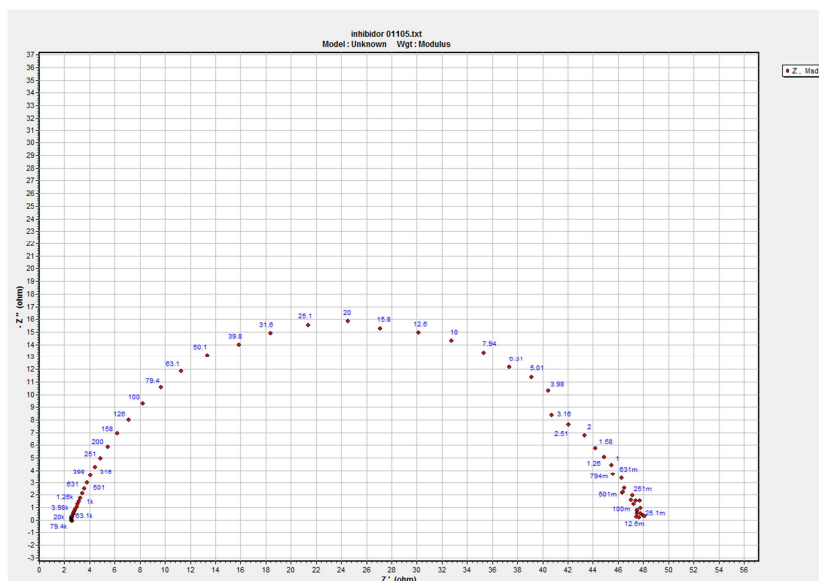


Figura 4.11. Ajuste de datos de impedancia mediante el programa ZSimpWin.

4.1.2.4 Resistencia a la polarización.

Esta técnica consiste en la aplicación de pequeñas inestabilidades al sistema, a partir de las cuales se muestra la resistencia a la polarización del metal, mediante la cual se puede obtener la velocidad de corrosión, en mm/año, que es el objetivo perseguido con su aplicación. Cada punto tomado por el equipo es el resultado de una voltamperometría procesada con un algoritmo específico en el potenciostato.

La aplicación de esta prueba se ha hecho en el equipo *VoltaLab*, y la configuración con la que se ha programado el software responde a los siguientes criterios:

General corrosion (Rp)

Ramp/OCP | Calculations | Others |

Scan rate	<input type="text" value="1"/>	mV/sec.	Initial scan	<input type="radio"/> Anodic
Overtoltage	<input type="text" value="10"/>	mV	<input checked="" type="radio"/> Cathodic	
OCP duration	<input type="text" value="1"/>	min.	<input type="radio"/> None A	
Determine	<input type="text" value="999"/>	Rp	<input type="radio"/> None C	
Step duration	<input type="text" value="0.125"/>	sec.		
Step amplitude	<input type="text" value="0.125"/>	mV		
Total time	<input type="text" value="1497.5"/>	min.		

The overvoltage is set versus OCP.
 Potentials are measured versus REF.
 Rp, OCP, and A/D IN are recorded versus time.

Figura 4.12. Parámetros de programación de resistencia a la polarización en el software VoltaMaster4.

La prueba se ha realizado durante un periodo de 20 o 24 horas, dependiendo del ensayo, con los aceros, medios y líquidos iónicos comentados anteriormente.

4.2 ENSAYOS DE INMERSIÓN.

Los ensayos de inmersión realizados en el presente proyecto han sido llevados a cabo en medio neutro, en el cual se han sumergido diferentes muestras de los dos aceros que anteriormente han sido detallados, en presencia de diversos líquidos iónicos y sin ellos.

El objetivo principal de este ensayo es analizar, de manera cualitativa, si se forma picadura en el metal tanto en presencia de líquidos iónicos como en su ausencia y sin la aplicación de ningún tipo de potencial externo, no siendo necesario, por tanto, su conexión al potencióstato.

Se han utilizado las siguientes concentraciones de líquidos iónicos para su realización:

Medio	Acero	Líquido Iónico	Concentración de Líquido Iónico (ppm)
Neutro	S255J2N	Sin LI	-
		LI02	300
		LI06	496
		DSa	1084
		MCI	1252
	80HLES	Sin LI	-
		DSa	1784

Tabla 4.2. Concentraciones de LI empleadas en los ensayos de inmersión

La duración de los ensayos ha sido de tres meses.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

4.2.1 Corte y desbaste.

Se han cortado muestras de ambos aceros de la misma forma que para los ensayos electroquímicos, reduciendo esta vez las placas a unas dimensiones de 10x20x4 mm para el acero S255J2N y de 10x20x9,4 para el 80HLES.

Posteriormente se ha llevado a cabo la operación de pulido, de la misma manera que en los ensayos electroquímicos, utilizando papeles de desbaste de 180, 240, 400, 600 y 1200 gradualmente.

4.2.2 Inmersión.

La inmersión de las muestras la solución se ha hecho en el interior de pequeños viales, de manera que la superficie preparada esté expuesta a la solución correspondiente, tal y como se puede apreciar en la siguiente figura:



Figura 4.13. Inmersión de la muestra de acero en la solución.

4.2.3 Obtención de resultados.

Una vez transcurridos tres meses, las muestras fueron observadas al microscopio para comprobar si existe o no formación de picaduras.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

5.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS CON ACERO S355J2N.

5.1.1 Ensayos con LI02.

5.1.1.1 Medio básico.

5.1.1.1.1 Potenciometría.

La figura 5.1 muestra las curvas de polarización obtenidas por potenciometría para el acero S355J2N en medio básico, sin líquido iónico y con cantidades de 0,0287 y 0,0970 g/l de LI02.

Como se puede observar, la adición del líquido iónico no supuso variación alguna considerable en la forma de la gráfica, así como tampoco en los valores de potencial e intensidad de corrosión, que se mantuvieron constantes en torno a -530 mV y 36 μ A, respectivamente.

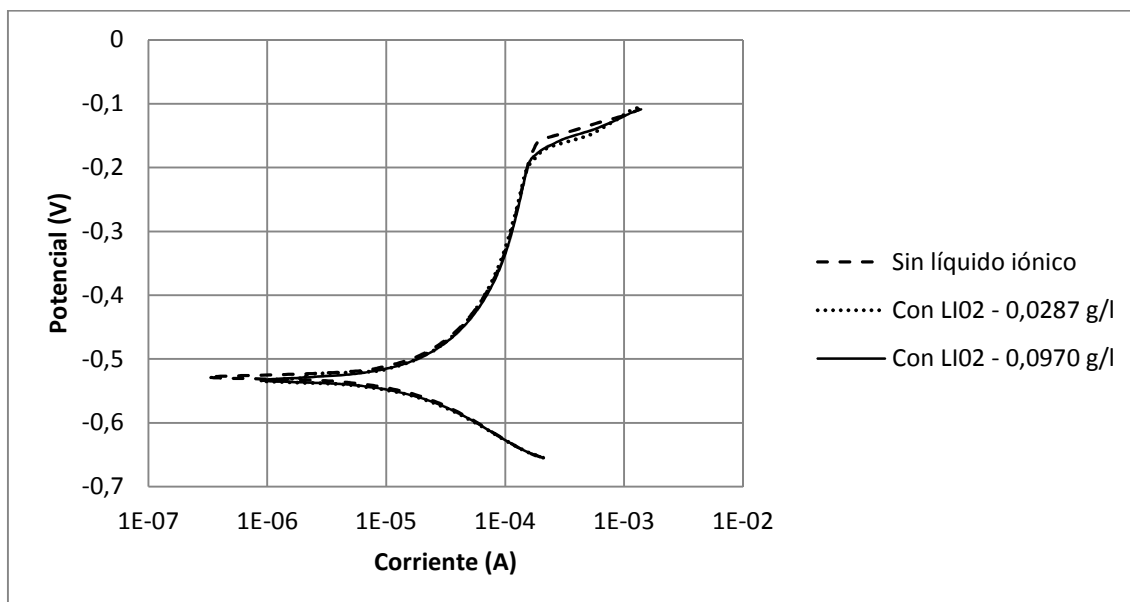


Figura 5.1. Ensayo potenciodinámico para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de LI02.

No se puede afirmar, por tanto, que el LI02 en este medio actúe como inhibidor ya que su adición no produce ningún cambio apreciable en el sistema.

5.1.2 Ensayos con LI06.

5.1.2.1 Medio básico.

5.1.2.1.1 Potencial a circuito abierto.

En la figura 5.2 se pueden apreciar las curvas de potencial a circuito abierto para el acero S355J2N en medio básico, tanto sin LI06 como con la presencia de éste en cantidades ascendentes desde los 0,1192 g/l iniciales hasta una concentración de 0,422 g/l.

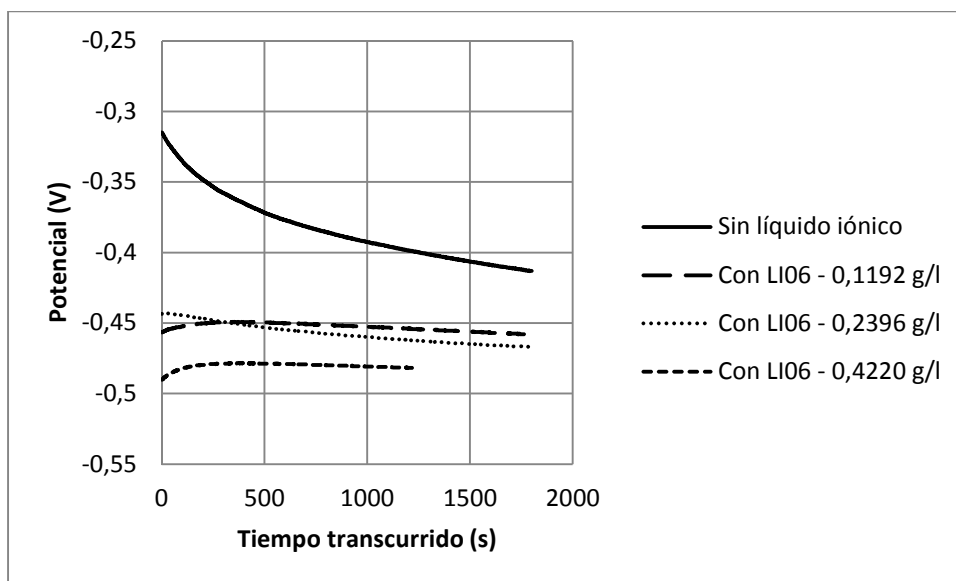


Figura 5.2. Ensayo de potencial a circuito abierto para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de LI06.

Se observa un descenso del potencial a circuito abierto mediante la adición de LI06. Este descenso es máximo cuando se añaden 0,422 g/l del líquido iónico, obteniéndose una diferencia aproximadamente 100 mV respecto a la medida sin inhibidor.

Se produce un cambio de pendiente tras añadir el LI06, de forma que ésta se presenta menos acusada, estabilizándose antes el potencial, prácticamente desde los primeros minutos de ensayo.

5.1.2.1.2 Potenciometría.

En la figura 5.3 se muestran las curvas potenciocinéticas obtenidas para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de LI06, variando la cantidad de éste último desde una concentración inicial de 0,1192 g/l hasta los 0,422 g/l finales.

Se puede observar que la adición del LI06 provoca un descenso en el potencial de corrosión que va desde -452 mV cuando se hizo la prueba sin líquido iónico hasta -525 mV cuando se añadió la mayor concentración de LI06.

En cuanto a la intensidad de corrosión, se obtiene inicialmente un valor de 52,5 μA . Al añadir LI06 éste valor aumenta con las dos primeras concentraciones de 0,1192 y 0,2396 g/l hasta 53,8 y 55,7 μA , respectivamente. Sin embargo, para la concentración más alta se produce una disminución de i_{corr} hasta 48 μA .

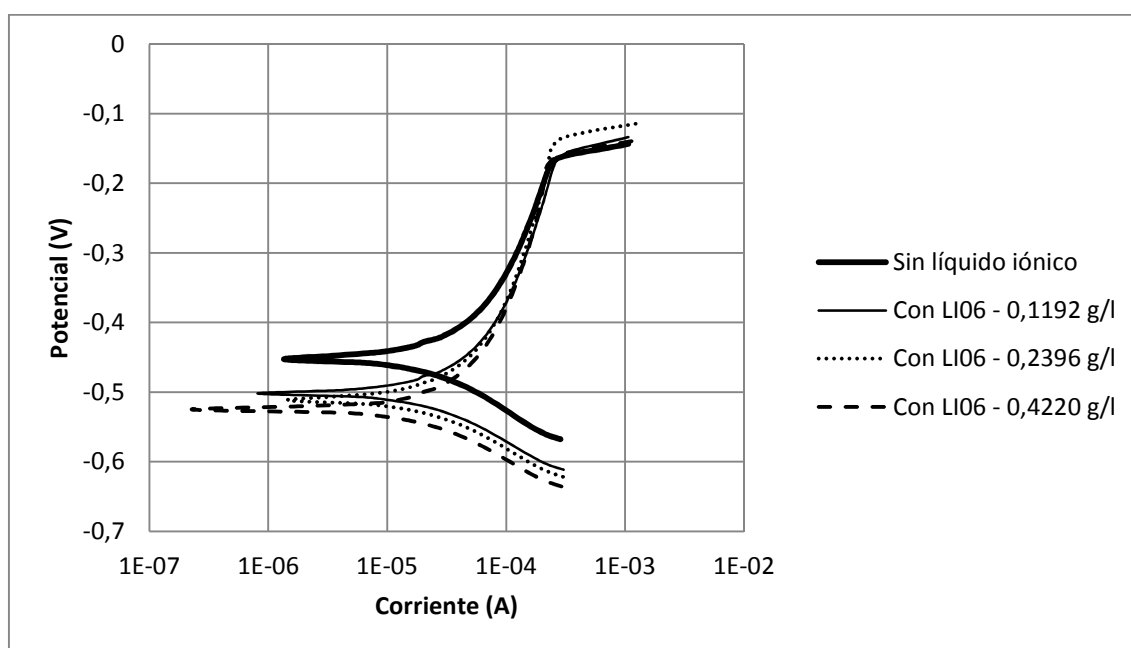


Figura 5.3. Ensayo potenciodinámico para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de LI06.

Pese a que la observación directa de las gráficas podría llevar a pensar que se está ante un tipo de inhibidor mixto, ya que se produce una modificación de las zonas de Tafel (figura 5.4) en sentido tanto anódico como catódico, el valor creciente de la intensidad de corrosión para las dos primeras concentraciones de LI06 y la reducción tan poco significativa de este valor con la última concentración, hace que sea imposible afirmar con seguridad que este líquido iónico actúe como inhibidor de la corrosión en medio básico para el acero S355J2N.

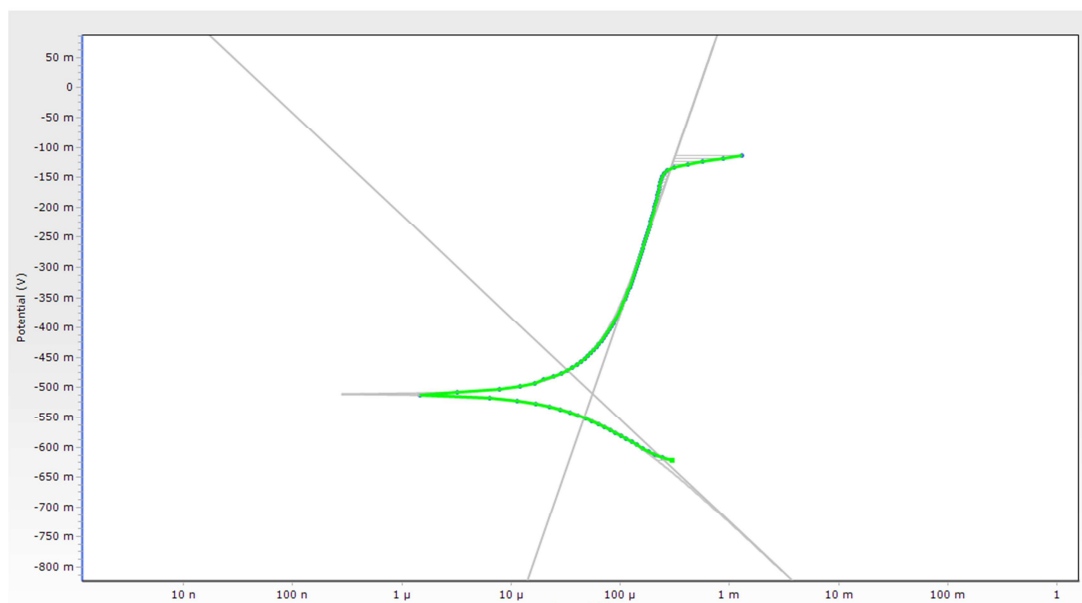
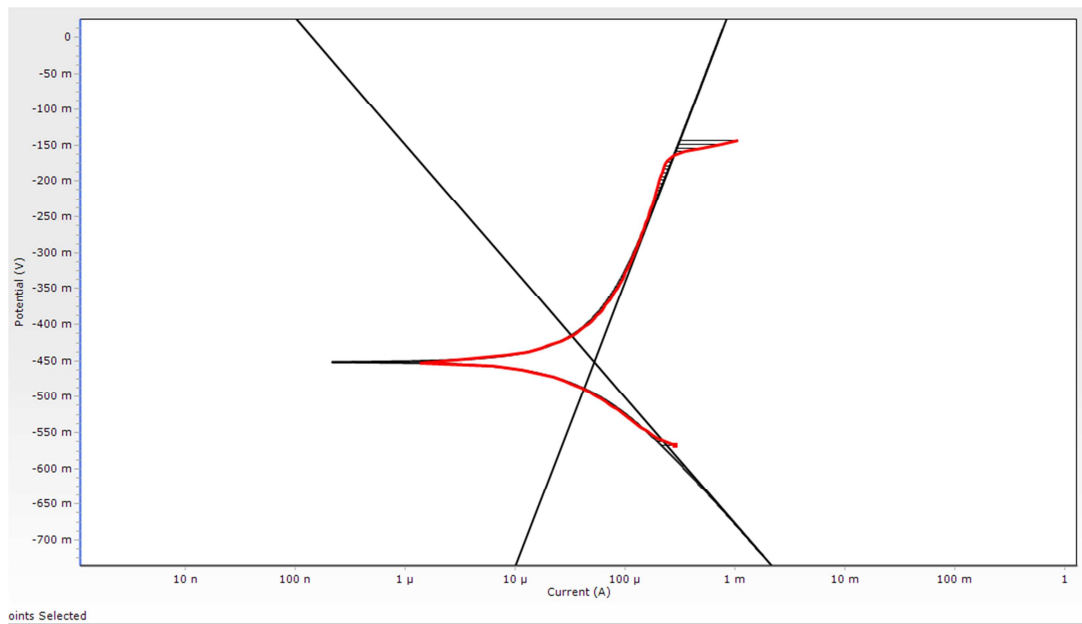


Figura 5.4. Ajuste de las rectas de Tafel para la curva potenciodinámica obtenida sin líquido iónico (arriba) y con 0,2396 g/l de LI06 (abajo).

5.1.2.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

El espectro de impedancia que se observa en la figura 5.5 corresponde al ensayo realizado sobre el acero S355J2N en medio básico y en presencia y ausencia de LI06.

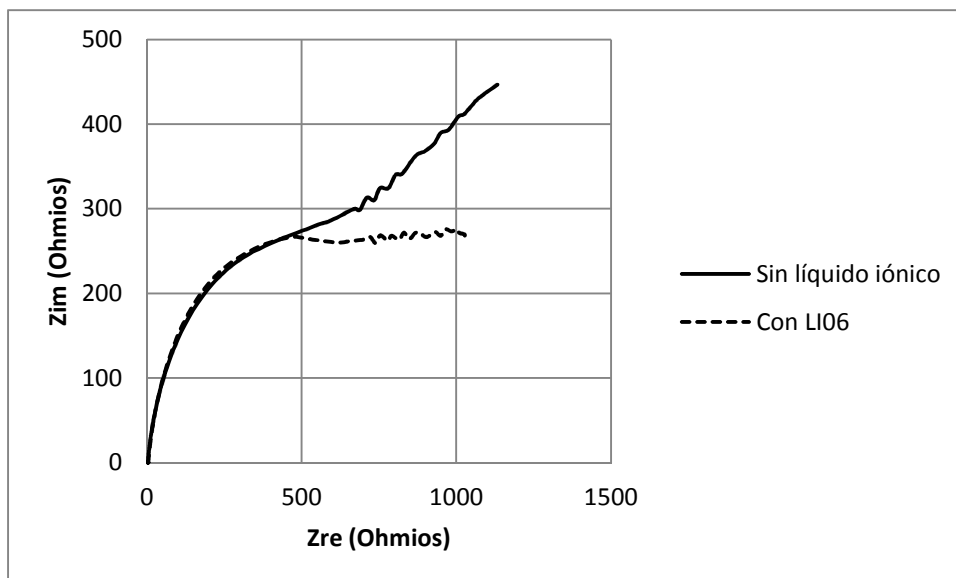


Figura 5.5. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de LI06.

La forma que dicho espectro presenta no es representativa del efecto inhibitor que pueda producir un líquido iónico. La primera zona de la gráfica, hasta aproximadamente un valor de 500 ohmios para la parte real de impedancia, sigue el trazado habitual de este tipo de espectros tal y como se puede comprobar en el capítulo 4 correspondiente al procedimiento experimental seguidos y en el apartado correspondiente a la EIS, para un circuito equivalente de Randles, superponiéndose ambas gráficas hasta llegar a dicho valor.

Por el contrario, a partir de ese punto la gráfica, en lugar de seguir formando un semicírculo, tiende a una forma rectilínea, con un aumento de las partes real e imaginaria sin la adición del líquido iónico y un valor constante Z_{im} al aumentar Z_{re} tras la mencionada adición.

Esta variación en el espectro de impedancia puede deberse a la formación de capas en la superficie del metal que aumenten la resistencia al paso de la corriente en el seno de la probeta.

5.1.2.1.4 Resistencia a la polarización.

El ensayo de resistencia a la polarización, llevado a cabo en medio básico con la presencia y sin ella de LI06, en concentraciones desde 0,1928 a 0,2272 g/l se muestra en la figura 5.6.

En ensayo tuvo lugar durante unas 20 horas. Tras este periodo, se observa que se produce un cambio en la velocidad de corrosión mediante la introducción del LI06 en el medio.

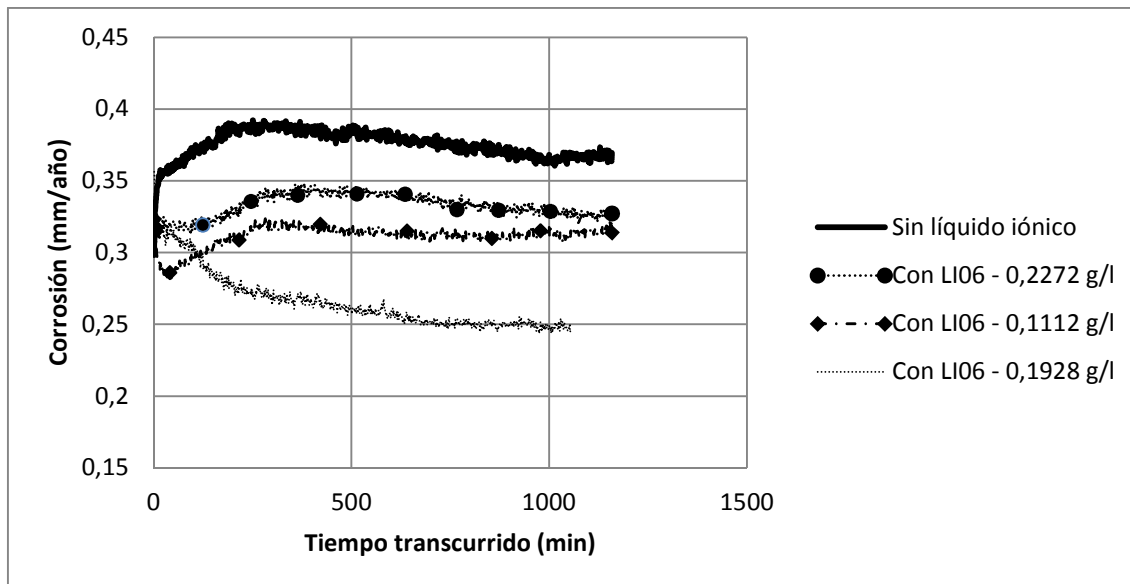


Figura 5.6. Ensayo de resistencia a la polarización para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de LI06.

Concretamente, tiene lugar un descenso en la velocidad de corrosión de aproximadamente 0,06 mm/año al añadir 0,1112 g/l de líquido iónico, haciéndose máxima esta disminución con la concentración de 0,1928 g/l con 0,12 mm/año de diferencia, lo que supone una reducción de la corrosión del 33%. A partir de esta concentración, si se sigue añadiendo líquido iónico la corrosión vuelve a aumentar.

5.1.2.2 Medio ácido.

5.1.2.2.1 Potencial a circuito abierto.

En la figura 5.7 se muestra el ensayo a potencial abierto realizado en medio ácido con y sin la adición de líquido iónico LI06.

Tras este ensayo, el cual tuvo una duración de una hora, se observa que se produce un descenso en el potencial a circuito abierto tras añadir LI06 en una proporción de 0,1608 g/l. Este cambio, no obstante, no es muy acusado, pues se obtiene una diferencia de potencial de 12 mV respecto a las condiciones iniciales.

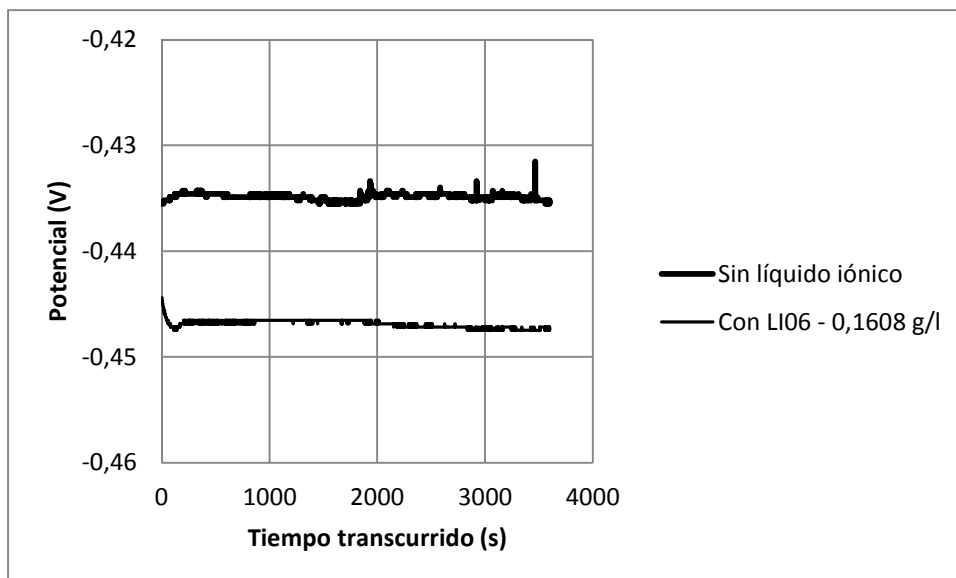


Figura 5.7. Ensayo de potencial a circuito abierto para el acero S355J2N en medio ácido, con y sin presencia de LI06.

Como se puede observar en la gráfica, el potencial se estabiliza al poco tiempo de iniciar la prueba, manteniéndose estable hasta finalizar la misma.

5.1.2.2.2 Potenciometría.

La prueba potenciodinámica que se muestra a continuación (figura 5.8) se llevó a cabo en medio ácido, primero sin líquido iónico y posteriormente con una proporción de 0,1608 g/l de LI06.

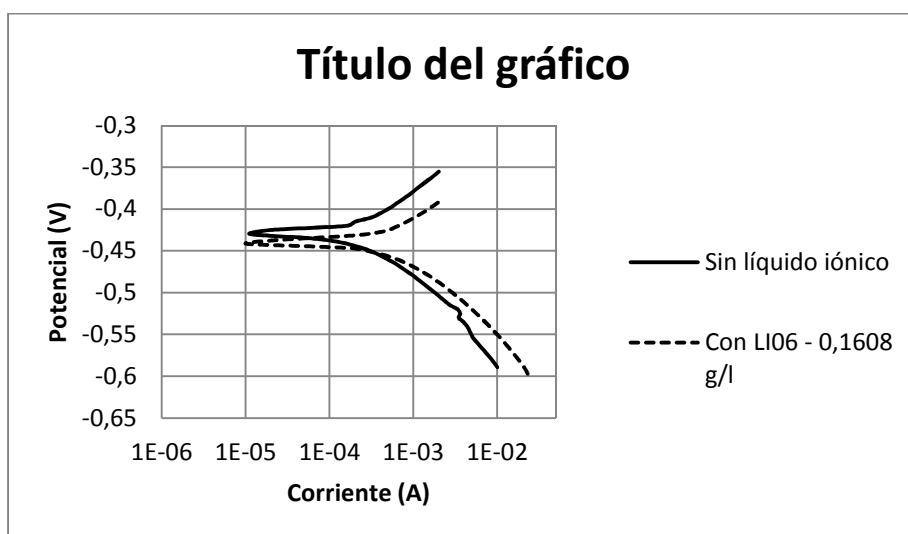


Figura 5.8. Ensayo potenciodinámico para el acero S355J2N en medio ácido, con y sin presencia de LI06.

Se observa que al añadir el líquido iónico, el potencial de corrosión desciende desde -430 mV hasta -440 mV, produciéndose una variación en las zonas anódica y catódica de Tafel. Este comportamiento, como se ha comentado con anterioridad, responde al patrón típico de un inhibidor de tipo mixto.

Haciendo una lectura de la intensidad de corrosión, se observa que esta aumenta desde los 196,6 μA que se midieron antes de añadir el LI06 hasta los 266,2 μA medidos tras añadir el mismo.

Pese a que da la impresión de que se está ante un inhibidor de la corrosión de tipo mixto, el aumento en la intensidad de corrosión no corresponde con el comportamiento de este tipo de inhibidores, por lo que no se podría considerar, en este caso, que el LI06 se comporta como tal.

5.1.3 Ensayos con DSa.

5.1.3.1 Medio neutro.

5.1.3.1.1 Potencial a circuito abierto.

La figura 5.9 muestra la variación del potencial a circuito abierto durante la hora que duró el ensayo. La probeta fue sumergida en un medio neutro, sin líquido iónico en primer lugar, y con concentraciones de 0,1980 y 0,2216 g/l de DSa posteriormente.

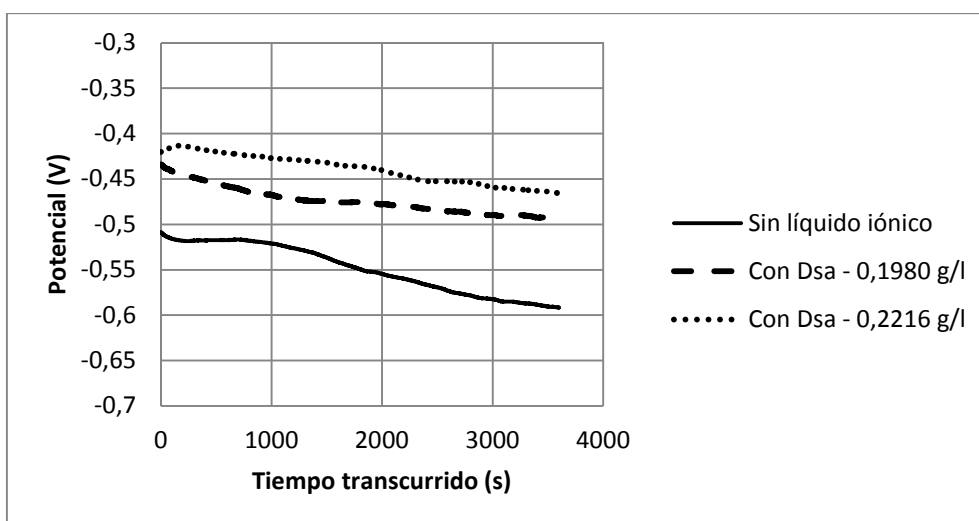


Figura 5.9. Ensayo de potencial a circuito abierto para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de DSa.

Se observa que la adición de DSa en este medio produce un aumento de potencial a circuito abierto que varía proporcionalmente con la concentración.

En apariencia, la pendiente que se obtiene cuando se añadió el líquido iónico es menos acusada que sin él, produciéndose la estabilización del potencial con mayor antelación.

El aumento de potencial máximo registrado se sitúa en torno a los 150 mV.

5.1.3.1.2 Potenciometría.

La figura 5.10 muestra la curvas obtenidas por potenciometría para el acero S355J2N en medio neutro en ausencia y con cantidades crecientes de DSa, desde 0,1940 g/l hasta 0,4172 g/l. Como se puede apreciar, la adición del líquido iónico causó un aumento del potencial de corrosión, pasando de un valor de -585 mV sin inhibidor hasta -500 V para la cantidad más baja de líquido iónico añadido o -445 mV para la más alta.

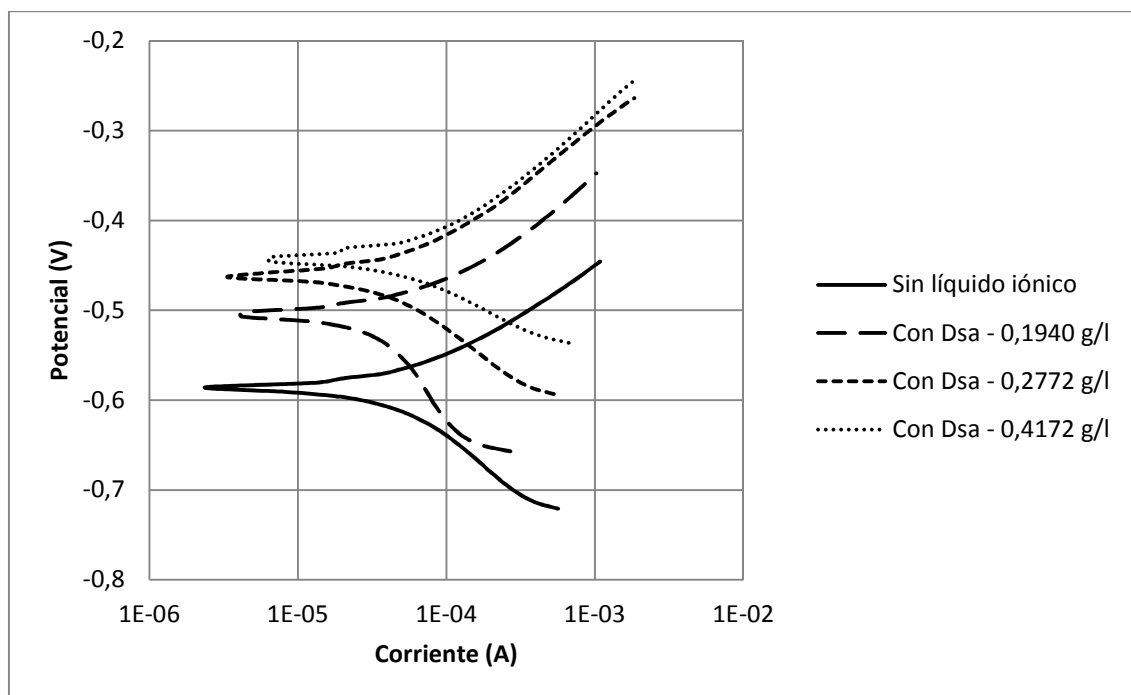


Figura 5.10. Ensayo potenciodinámico para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de DSa.

Las zonas de Tafel catódicas presentan un aumento en su pendiente en presencia del inhibidor, sobre todo al añadir pequeñas cantidades, mientras que en las zonas anódicas se obtiene un desplazamiento paralelo, sin observarse un cambio apreciable en el valor de la pendiente (figura 5.11).

Los resultados obtenidos muestran que la intensidad de corrosión aumenta con este líquido iónico, siendo mayor este aumento a bajas concentraciones de DSA.

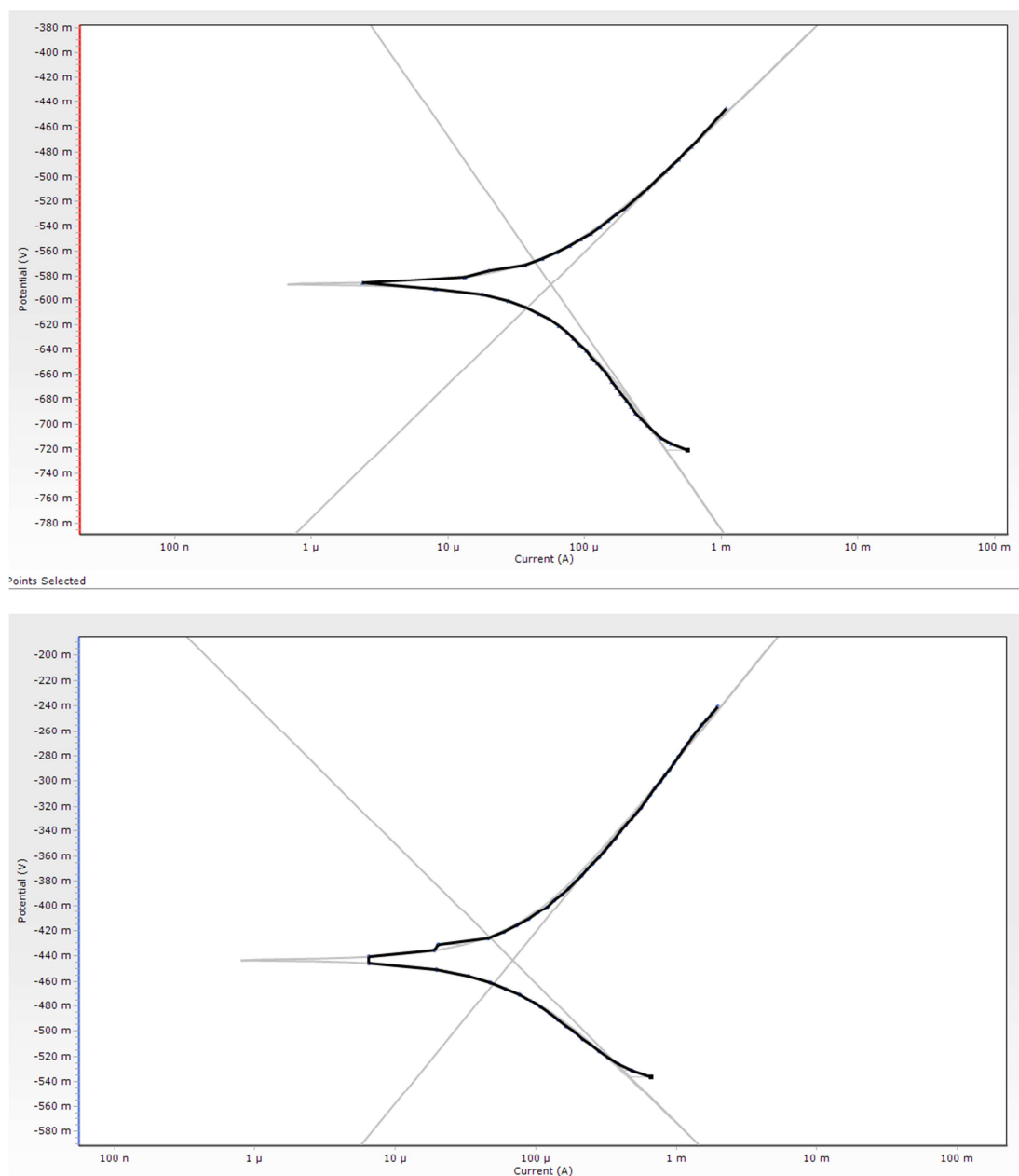


Figura 5.11. Ajuste de las rectas de Tafel para la curva potenciodinámica obtenida sin líquido iónico (arriba) y con 0,4172 g/l de DSA (abajo).

Por todo esto y, de acuerdo con el apartado 1.4.2 del capítulo 4, se podría decir que el DSA tuvo un comportamiento que se asemeja al de un inhibidor de tipo mixto, aunque los valores de corriente obtenidos en su presencia son ligeramente superiores, lo cual no concuerda con esta teoría.

5.1.3.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

El espectro de impedancia mostrado en la figura 5.12 es el correspondiente a la EIS realizada sobre el acero S355J2N en medio neutro, tanto para el medio sin líquido iónico como con DSa.

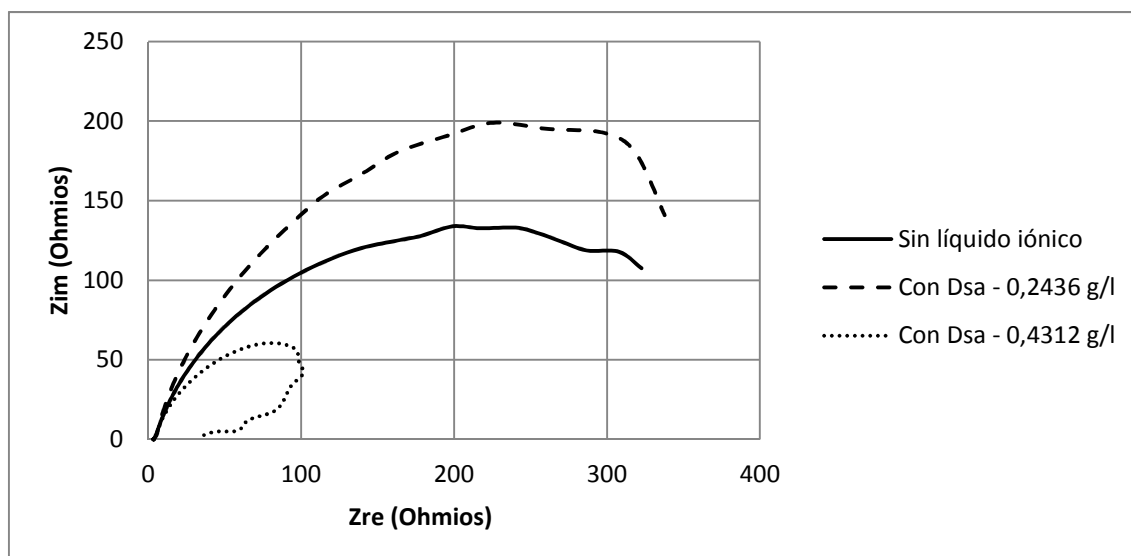


Figura 5.12. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de DSa.

La forma del espectro está, en este caso, bastante alejada del aspecto de semicírculo que debería tener según se indicó en el capítulo 4 dentro del apartado 1.4.3.

Aunque inicialmente las tres curvas comienzan de la forma característica, ninguna de ellas llega a formar el semicírculo.

Para las pruebas correspondientes al medio sin DSa y con DSa en una concentración de 0,2436 g/l, la curva llega un momento que va aumentando su diámetro y no llega a valores cercanos al cero en la parte imaginaria.

La curva correspondiente a la concentración de 0,4312 g/l del líquido iónico sí que llega a valores cercanos al cero en Z_{im} , pero sin embargo el valor de Z_{re} comienza a reducirse al alcanzar un máximo de 100 ohmios.

Esta forma puede ser debida a un error durante la preparación o realización de los ensayos, al mal estado de la probeta o a la formación de una capa superficial que comenzase a dificultar el paso de la corriente de manera que no se registren los resultados esperados.

5.1.3.1.4 Resistencia a la polarización.

Tras el ensayo de resistencia a la polarización, llevado a cabo durante aproximadamente 24 horas, en medio neutro y tanto con Dsa como sin él (figura 5.13), se observa un cambio en la velocidad de corrosión con la adición del líquido iónico. En este caso, se produce un aumento desde aproximadamente 0,09 mm/año hasta 0,12 mm/año, lo que supone un aumento del 33%, al añadir 0,296 g/l de DSa.

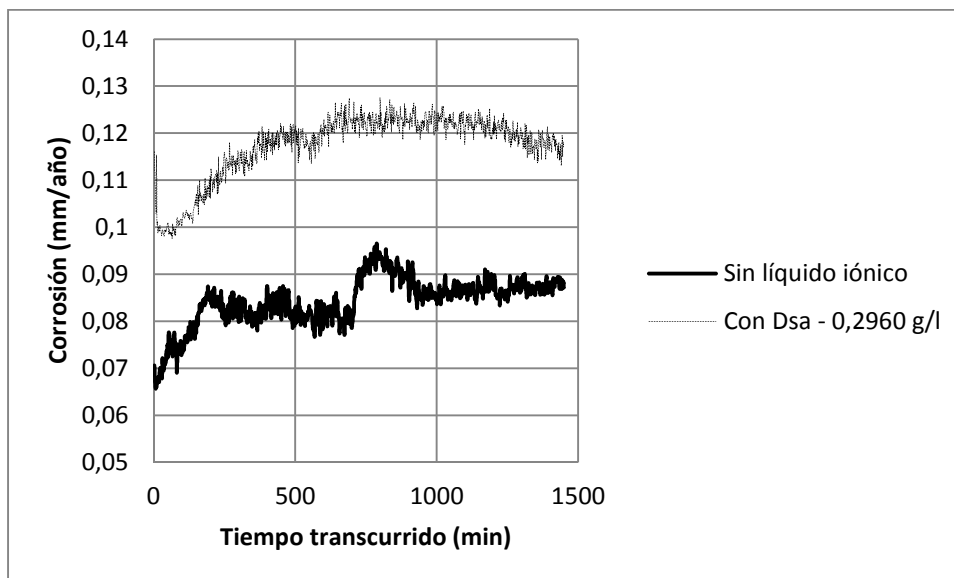


Figura 5.13. Ensayo de resistencia a la polarización para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de DSa.

Este resultado confirma lo observando anteriormente mediante potenciometría en el sentido de que se produce una mayor corrosión en presencia del líquido iónico DSa.

5.1.3.2 Medio básico.

5.1.3.2.1 Potencial a circuito abierto.

Tras someter al acero S355J2N a un ensayo de potencial a circuito abierto, durante un tiempo de 30 minutos, en el seno de un medio básico (figura 5.14), se observa una menor pendiente en el gráfico potencial/ tiempo al añadir concentraciones de 0,1001 y 0,3384 g/l de líquido iónico, estabilizándose antes con la adición de DSa que sin ella.

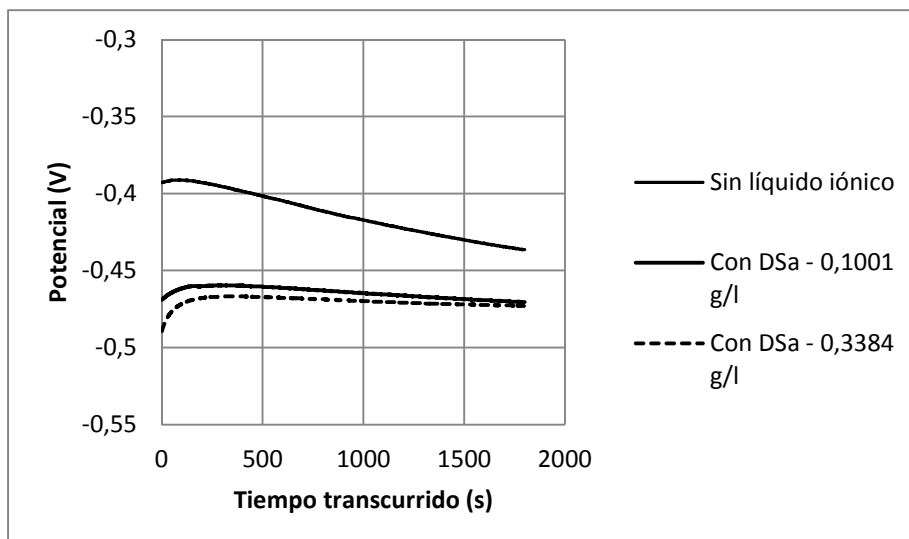


Figura 5.14. Ensayo de potencial a circuito abierto para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de DSa.

Se puede apreciar que el potencial se redujo unos 50 mV respecto al que se midió sin líquido iónico, acabando prácticamente en el mismo valor para las dos concentraciones utilizadas.

5.1.3.2.2 Potenciometría.

A continuación se muestra la curva potenciocinética obtenida tras introducir el acero S355J2N de la probeta en medio básico. Posteriormente se añadieron distintas concentraciones de DSa a dicho medio, concretamente en una proporción de 0,1001 y 0,3384 g/l. Todo ello queda reflejado en la figura 5.15.

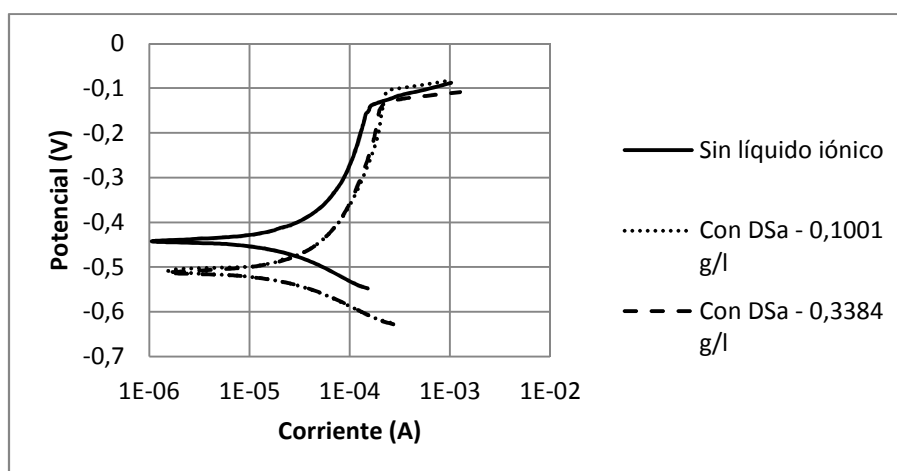


Figura 5.15. Ensayo de potenciometría para el acero S355J2N en medio básico, con y sin presencia de DSa.

Como se puede ver, tanto la zona de Tafel anódica como la catódica, sufren una modificación en sus trazados al añadirse el DSA. Sin embargo, una vez añadido el líquido iónico y variando su concentración, la curva de polarización se mantiene con el mismo comportamiento. Por tanto, la adición del líquido iónico produce cambios en la curva pero el posterior aumento de la concentración no afecta significativamente al sistema.

Los valores de E_{corr} e i_{corr} varían desde los iniciales de -441,5 mV y 50,55 μA antes de añadir el DSA a valores de -511 mV y 59,4 μA , respectivamente, tras la adición de este.

Superponiendo las curvas, se tiene que aparentemente se está ante un inhibidor de tipo mixto, pero nuevamente, viendo el aumento en la intensidad de corrosión, no es posible afirmarlo.

5.1.4 Ensayos con MCI.

5.1.4.1 Medio neutro.

5.1.4.1.1 Potenciometría.

La Figura 5.6 muestra las curvas obtenidas mediante una prueba potenciodinámica, que se llevó a cabo con acero S355J2N en medio neutro, primero sin líquido iónico y posteriormente con concentraciones ascendentes de MCI que fueron desde los 0,1400 g/l iniciales hasta los 0,4380 g/l añadidos en la última.

Analizando dichas curvas, se observa un cambio en la curva tras la adición del MCI. Sin embargo, en las tres concentraciones utilizadas no se aprecia variación de sus curvas ya que prácticamente describen el mismo trazado.

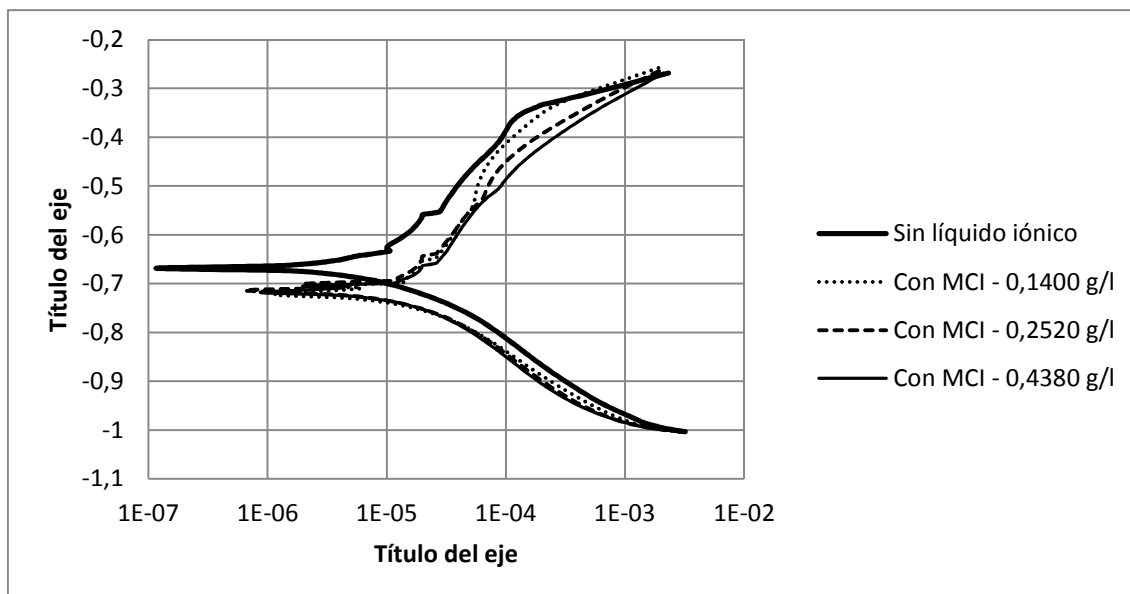


Figura 5.16. Ensayo potenciodinámico para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de MCI.

Si se atiende a la diferencia entre cualquiera de las tres curvas con MCI y la primera sin líquido iónico, se puede observar un cambio tanto en la pendiente como en la forma de las curvas de polarización, viéndose una variación de la zona anódica y catódica de Tafel.

El potencial de corrosión presenta un descenso de unos 47 mV, pasando de los -668 mV registrados inicialmente a los -714,6 mV medidos tras añadir el líquido iónico.

Por todo esto, se podría decir que el MCI en medio neutro actúa sobre el acero de un modo similar a los inhibidores mixtos.

La intensidad de corrosión aumenta desde 10,48 μA hasta 12,71. Este aumento en la corriente de corrosión no concuerda con lo dicho en el párrafo anterior, no pudiendo afirmar, por tanto, que se está ante un tipo de inhibidor de estas características, ni siquiera que el MCI en estas condiciones actúe como inhibidor.

5.1.4.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La Figura 5.17 muestra los resultados obtenidos al realizar el espectro de impedancia para el acero S355J2N en medio neutro en ausencia y presencia de líquido iónico MCI.

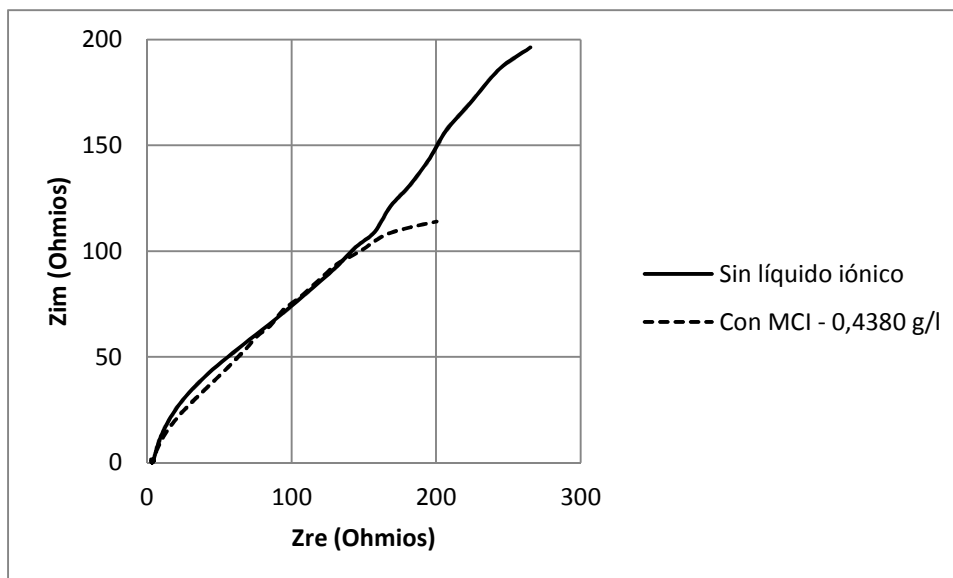


Figura 5.17. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de MCI.

Como se puede observar las respuestas obtenidas no son similares a las esperadas en forma de semicírculo, en ambos casos, y ha sido imposible ajustar su respuesta a ningún circuito equivalente. En ambos casos se observa lo que parece un aumento continuo de los valores de impedancia real e imaginaria, siendo mayores en ausencia de líquido iónico, lo que vendría a indicar que no actúa como inhibidor.

5.1.4.1.3 Resistencia a la polarización.

Durante un periodo de aproximadamente 24 horas se sometió al acero S355J2N a un ensayo electroquímico de resistencia a la polarización en medio neutro. Esta prueba se llevó a cabo con la presencia de MCI en el medio, en una concentración de 0,1740 g/l, así como en el medio neutro sin adición de ningún tipo de líquido iónico. El resultado queda reflejado en la figura 5.17 que se muestra a continuación.

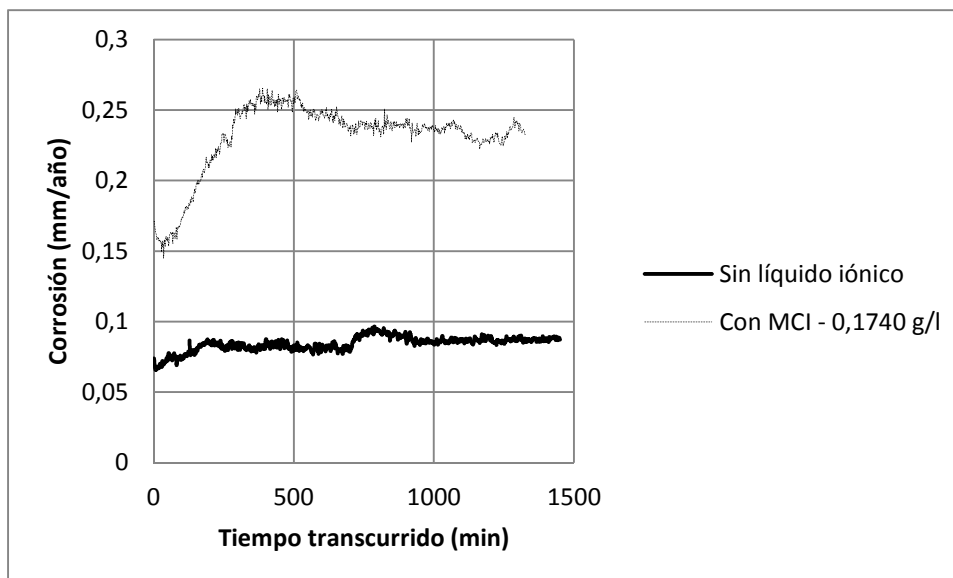


Figura 5.17. Ensayo de resistencia a la polarización para el acero S355J2N en medio neutro, con y sin presencia de MCI.

Como se puede ver, la presencia del MCI en el medio, acelera considerablemente el proceso de corrosión, estimándose una variación de 0,14 mm/año, desde los 0,08855 mm/año que se midieron en ausencia de líquido iónico a los 0,2317 mm/año registrados tras añadirlo.

Este resultado confirma que el MCI no actúa como inhibidor de la corrosión del mencionado acero cuando éste se encuentra en medio neutro.

5.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS CON ACERO 80HLES.

5.2.1 Ensayos con MCI.

5.2.1.1 Medio neutro.

5.2.1.1.1 Resistencia a la polarización.

Partiendo de una probeta de acero microaleado 80HLES, se procedió a la realización de un ensayo de resistencia a la polarización, en condiciones de medio neutro en la primera prueba, al que se añadió la cantidad de 0,2201 g/l de MCI en la segunda. La duración fue de un día, y el resultado obtenido aparece reflejado en la figura 5.18.

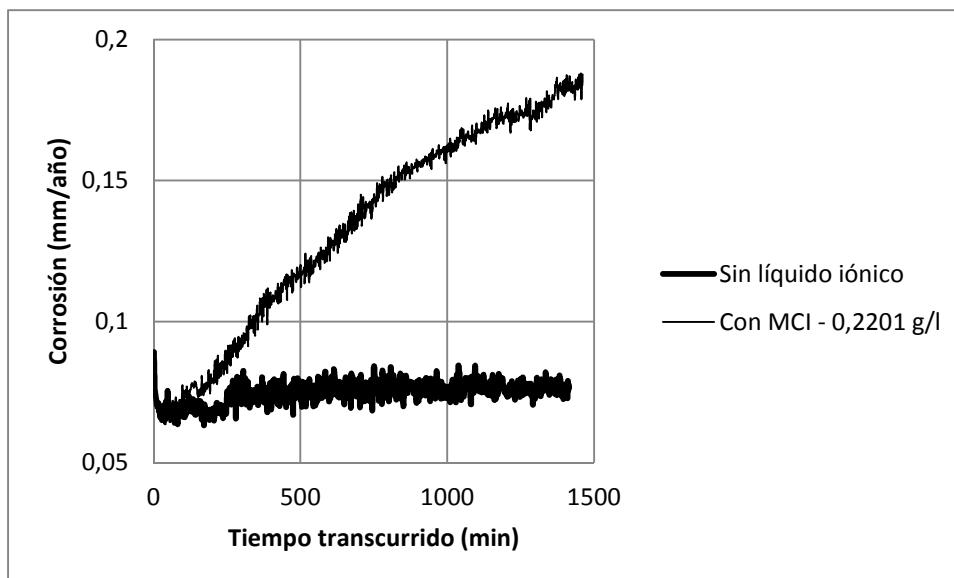


Figura 5.18. Ensayo de resistencia a la polarización para el acero 80HLES en medio neutro, con y sin presencia de MCI.

Se observa como la velocidad de corrosión se mantiene prácticamente constante cuando el ensayo se realiza en ausencia de líquido iónico, obteniéndose un valor final de 0,075 mm/año, el cual aumenta hasta los 0,180 mm/año al añadir el MCI. En este último caso, la velocidad de corrosión no se estabiliza hasta aproximadamente 70 minutos antes de la finalización del ensayo, aumentando de manera considerable hasta entonces.

En cualquier caso, se observa de una manera muy clara que la adición del MCI al medio neutro hace que el acero 80HLES se corroa más rápidamente que sin ella.

5.2.1.2 Medio ácido.

5.2.1.2.1 Potencial a circuito abierto.

A continuación se muestra la evolución con el tiempo del potencial a circuito abierto durante un intervalo de dos horas y media, para el acero 80HLES en condiciones de medio ácido y tras la adición a éste de concentraciones de 0,4420 g/l y 0,6008 g/l de MCI.

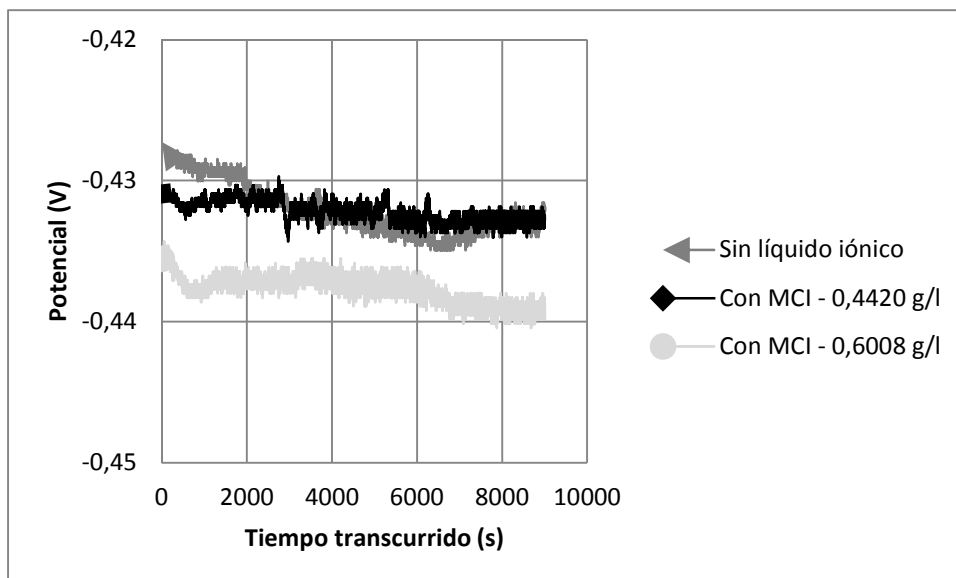


Figura 5.19. Ensayo de potencial a circuito abierto para el acero 80HLES en medio ácido, con y sin presencia de MCI.

Pese a la apreciación que se podría tener mediante la observación directa de la gráfica, la disminución de potencial que se obtiene incluyendo el MCI es de aproximadamente 7 mV, en el caso de la máxima concentración utilizada, lo cual no supone una diferencia significativa respecto al potencial obtenido sin inhibidor.

Si se atiende a la concentración de 0,4420 g/l se puede ver que al finalizar el ensayo el potencial registrado es prácticamente el mismo que cuando no se añadió líquido iónico.

Por lo tanto, se puede afirmar que el efecto en el potencial a circuito abierto que causa el MCI en medio ácido es prácticamente nulo sobre el acero 80HLES.

5.2.1.2.2 Potenciometría.

En la figura 5.20 se tiene el resultado en forma de curva potenciodinámica del ensayo del mismo nombre realizado sobre el acero 80HLES en condiciones de medio ácido, y al cual se añadieron posteriormente cantidades de MCI en concentraciones de 0,0984 g/l y 0,2301 g/l.

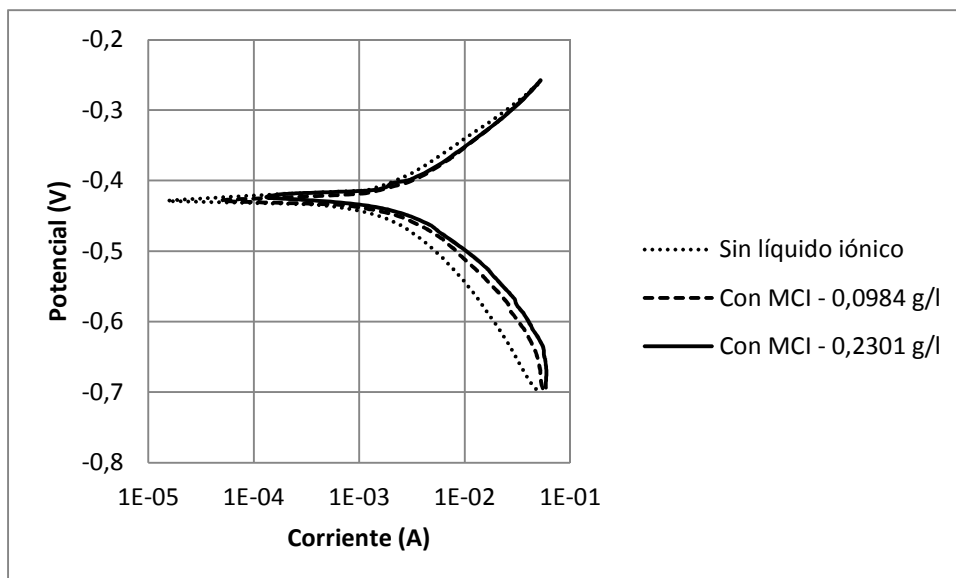


Figura 5.20. Ensayo potenciodinámico para el acero 80HLES en medio ácido, con y sin presencia de MCI.

Como se puede ver con claridad, el hecho de añadir MCI al medio ácido no modifica prácticamente en nada la curva de polarización, coincidiendo en casi todas sus zonas las gráficas correspondientes al medio ácido con el MCI con las que corresponden al medio ácido en ausencia del citado líquido iónico.

En todo caso, se podría apreciar una pequeña variación en la parte catódica, pero la diferencia es tan pequeña que se puede considerar como no significativa.

5.2.1.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La figura 5.21 muestra el espectro de impedancia obtenido al realizar el ensayo de EIS sobre el acero 80HLES en medio ácido. Se realizó una prueba sin líquido iónico y dos con MCI, en concentraciones de 0,4220 g/l la primera y de 0,6008 g/l la segunda.

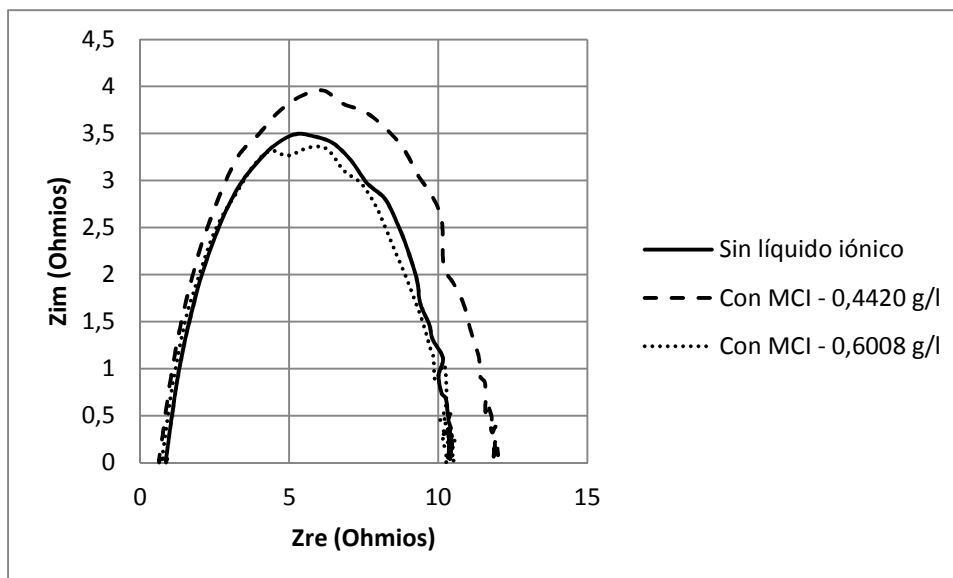


Figura 5.21. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica para el acero 80HLES en medio ácido, con y sin presencia de MCI.

Se observa un aumento en los valores de impedancia al añadir la primera cantidad de líquido iónico con respecto a la medida que se obtiene sin añadirlo. Los datos experimentales presentan forma de semicírculo, como es de esperar, con mayor diámetro al añadir los 0,4420 g/l.

Tras añadir 0,6008 g/l se aprecia que la curva sigue prácticamente el mismo trazado que cuando se hizo sin MCI, por lo que deja de mostrar un comportamiento típicamente inhibidor de este líquido iónico a esa concentración.

El espectro de impedancia ha sido analizado de acuerdo al modelo de Randles establecido en el capítulo 4, apartado 1.4.3 (ver figura 4.8). En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en dicho análisis mediante el programa ZSimpWin.

Cantidad inhibidor (g/l)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\text{S} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$)	Exponente n	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	2.922	5.681E-4	0.7874	38.56
0.4420	2.534	5.288E-4	0.785	44.89
0.6008	2.922	5.681E-4	0.7874	38.56

Tabla 5.1. Resultados obtenidos tras analizar mediante el circuito equivalente de Randles y el programa ZSimpWin el espectro de impedancia obtenido.

Estos resultados (como se verá a continuación) concuerdan con los obtenidos mediante resistencia a la polarización (Figura 5.23), donde se ve que a partir de 0,4 g/l se pasa de un descenso en la velocidad de corrosión a un aumento de la misma.

5.2.1.2.4 Resistencia a la polarización.

El ensayo de resistencia a la polarización llevado a cabo durante un día, con el acero 80HLES en presencia de un medio ácido, fue llevado a cabo de la siguiente forma: en primer lugar, se realizó la prueba sumergiendo la probeta de dicho acero en el medio ácido, sin ningún tipo de líquido iónico, para posteriormente hacer tres medidas más, esta vez con cantidades crecientes de MCI añadidas al citado medio, que variaron desde 0,2201 g/l a 0,7260 g/l. Todo ello se muestra en forma de gráfico en la figura 5.22.

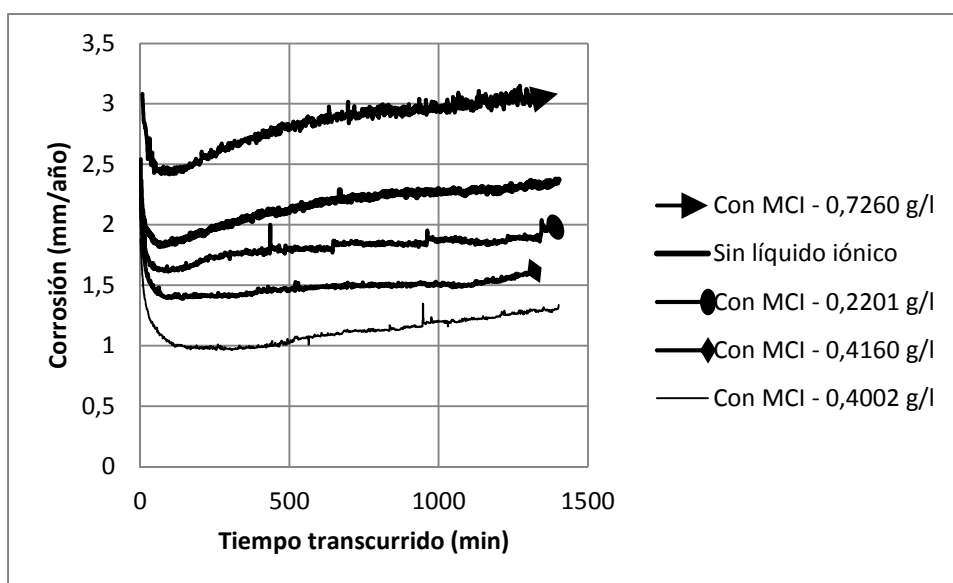


Figura 5.22. Ensayo de resistencia a la polarización para el acero 80HLES en medio ácido, con y sin presencia de MCI.

Tras la realización de las cuatro pruebas, se llega a la conclusión de que se produce una disminución de la velocidad de corrosión hasta que se llega a una concentración de 0,42 g/l de MCI aproximadamente, volviendo a aumentar este valor a medida que se sigue añadiendo más líquido iónico.

La mínima velocidad de corrosión se obtiene con los 0,4 g/l de MCI y su valor resulta 1,3 mm/año, produciéndose un descenso de aproximadamente 1,07 mm/año respecto a los 2,37 mm/año medidos cuando no se añadió líquido iónico.

Posteriormente, se observa que al aumentar la concentración y llegar hasta los 0,7260 g/l el MCI produce el efecto contrario que hasta entonces, aumentando la velocidad de corrosión hasta un valor cercano a los 3 mm/año.

A continuación, en la figura 5.23, se muestra una gráfica en la que se puede apreciar, de una manera más clara, cómo la velocidad de corrosión aumenta o disminuye dependiendo de la cantidad de MCI utilizada.

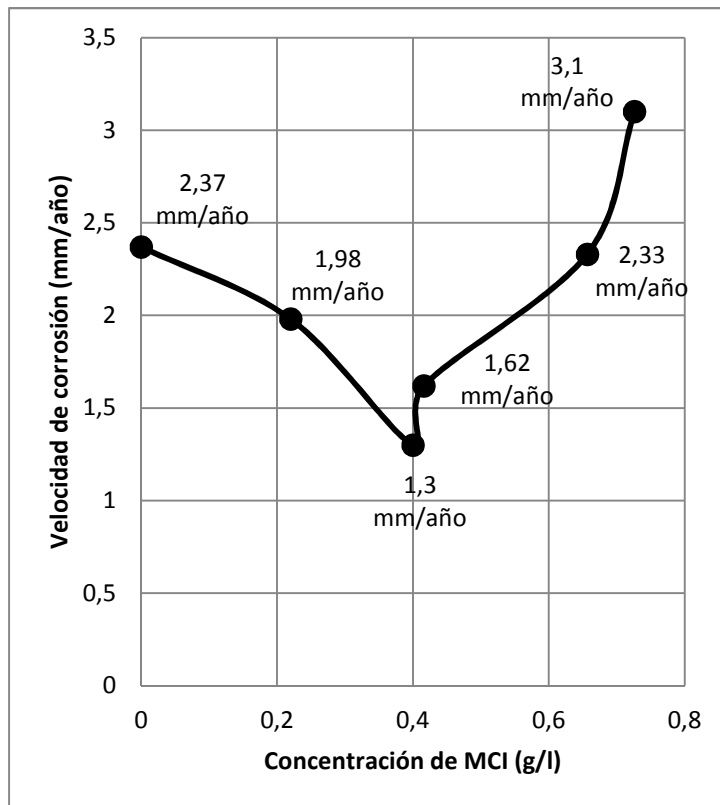


Figura 5.23. Evolución de la velocidad de corrosión con el aumento de concentración de MCI en medio ácido para el acero 80HLES.

5.3 ENSAYOS DE INMERSIÓN

Los ensayos se llevaron a cabo mediante el procedimiento detallado en el capítulo 4, apartado 2.

Todos ellos fueron realizados en medio neutro, añadiendo diversas cantidades de los cuatro líquidos iónicos con los que se trabajó.

Tras los tres meses de inmersión, se sacaron las muestras de acero, se limpiaron y se observaron al microscopio, observándose que en todas ellas el metal sufre picaduras, algo que en la mayoría de los casos se podía saber a simple vista.

A continuación, se muestran unas fotografías de la vista al microscopio de algunas de las muestras ensayadas. El procedimiento mediante el que se enfocó la picadura fue acercando el microscopio, por lo que queda claro que se trata de picaduras en el metal.

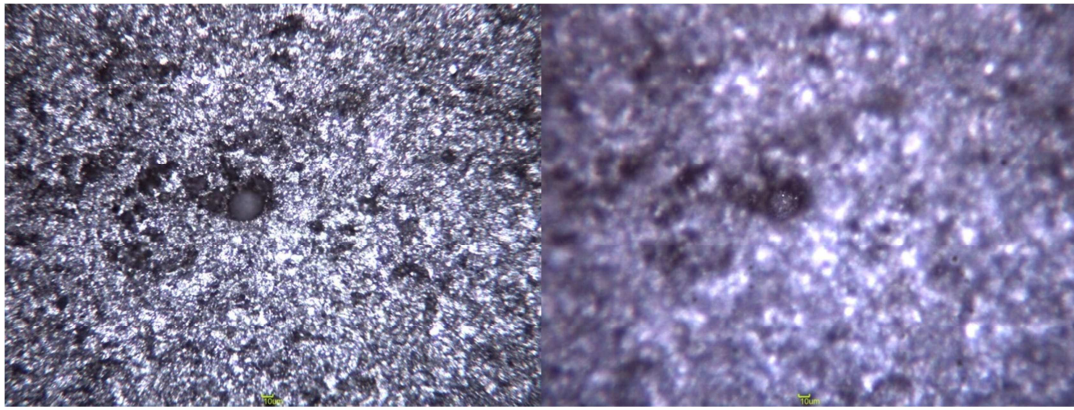


Figura 5.24. Acero S355J2N con 300 ppm de LI06. Picadura desenfocada (izquierda) y picadura enfocada (derecha).

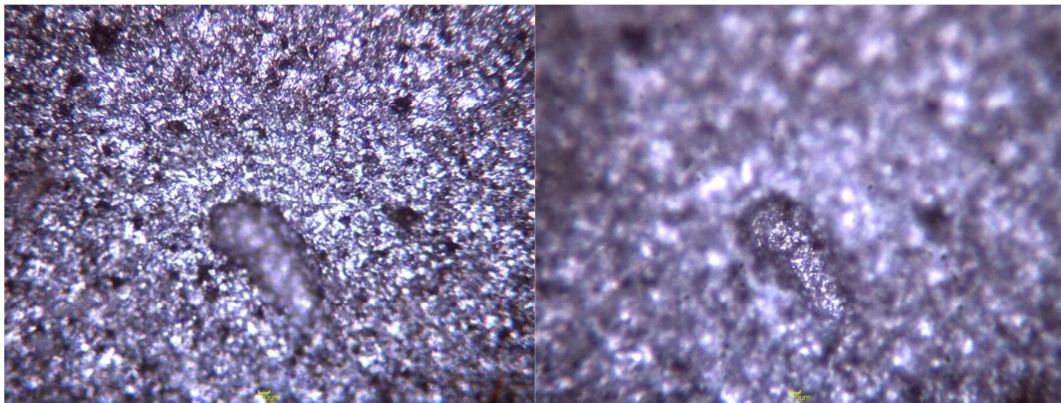


Figura 5.25. Acero S355J2N con 1000 ppm de DSA. Picadura desenfocada (izquierda) y picadura enfocada (derecha).

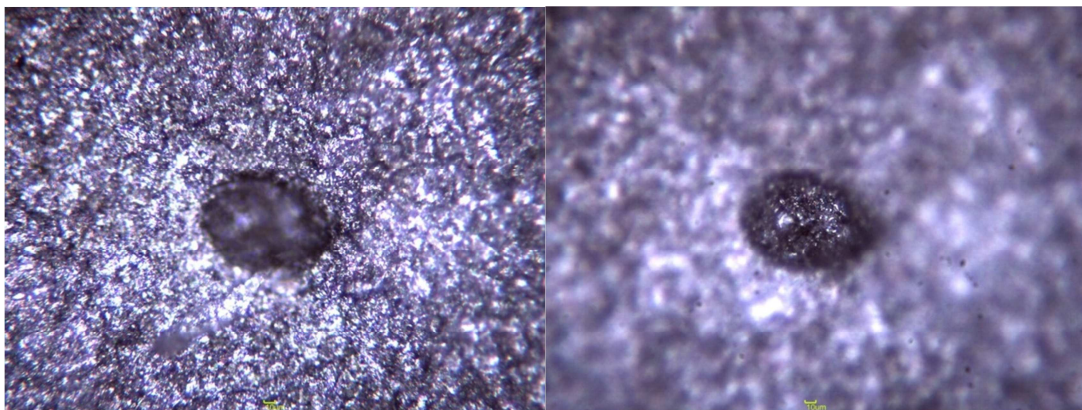


Figura 5.26. Acero S355J2N con 1200 ppm de MCI. Picadura desenfocada (izquierda) y picadura enfocada (derecha).

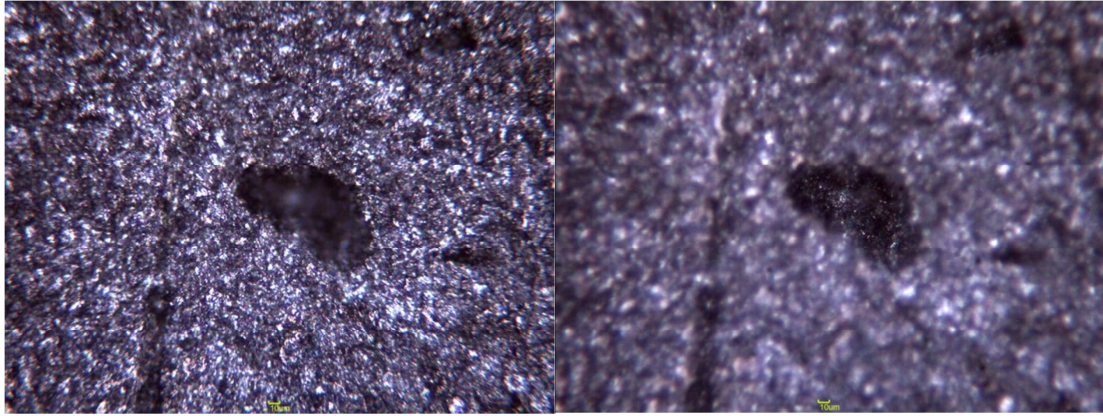


Figura 5.27. Acero 80HLES con 1700 ppm de MCl. Picadura desenfocada (izquierda) y picadura enfocada (derecha).2



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

Tras la realización de los ensayos detallados en el capítulo 5, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

6.1 Líquido iónico LI02.

- **Medio básico y acero S355J2N:** no produce ningún efecto inhibitor sobre el acero S355J2N, al no modificar en absoluto su curva de polarización.

6.2 Líquido iónico LI06.

- **Medio básico y acero S355J2N:** su adición hace disminuir el potencial tanto de circuito abierto como de corrosión del acero. La obtención de los espectros de impedancia no resultó satisfactoria y los ensayos de resistencia a la polarización mostraron que, hasta una concentración de aproximadamente 0,2 g/l, su adición reduce la velocidad de corrosión en hasta un 33%. Pese a esto, no se podría considerar como inhibitor, debido a que el metal acaba teniendo picaduras en su superficie.
- **Medio ácido y acero S355J2N.** La adición de este líquido iónico en medio ácido provoca un descenso prácticamente despreciable en el potencial a circuito abierto del acero. En la curva potenciodinámica se observa un aumento de la intensidad de corrosión tras añadir el mismo, por lo que se descarta como posible inhibitor de la corrosión.

6.3 Líquido iónico DSa.

- **Medio neutro y acero S355J2N.** Al añadir el líquido iónico se observa un aumento del potencial de corrosión y del potencial a circuito abierto, produciéndose un aumento en la corriente de corrosión. La prueba de impedancia arroja un resultado que, posiblemente y pese a no presentar una forma ideal, podría resultar positivo en términos de inhibición. Sin embargo, por lo anteriormente comentado y por el aumento que supone en la velocidad de corrosión su adición, es un líquido que no se podría considerar como inhibitor de la corrosión en medio neutro y con este acero.

- **Medio básico y acero S355J2N.** Se tiene que, al añadir este líquido en medio básico, se reduce el potencial de circuito abierto y corrosión del acero, modificándose las curvas de polarización. Pese a esto, un aumento en la intensidad de corrosión tras su utilización, hace pensar que se está ante un líquido que no es capaz de comportarse como un inhibidor de la corrosión en medio básico y para dicho acero.

6.4 Líquido iónico MCI.

- **Medio neutro y acero S355J2N.** Pese al ligero aumento en la intensidad de corrosión tras añadir el MCI en estas condiciones, aparentemente se puede pensar que se está ante un inhibidor de tipo mixto. Sin embargo, la prueba de resistencia a la polarización muestra una mayor corrosión en presencia del líquido iónico que sin ella, por lo que se ha de descartar el MCI como inhibidor en medio neutro de la corrosión del S355J2N.
- **Medio neutro y acero 80HLES.** Se observa de una manera directa, mediante el ensayo de resistencia a la polarización, que la adición del MCI en estas condiciones acelera el proceso de corrosión, por lo que resulta evidente que tampoco es un inhibidor de corrosión.
- **Medio ácido y acero 80HLES.** Ni el potencial de corrosión, ni la intensidad de corrosión ni el potencial a circuito abierto varían significativamente tras añadir el MCI en estas condiciones. Las pruebas de resistencia a la polarización realizadas sí muestran que este líquido frena la corrosión del acero siempre y cuando no se exceda de concentraciones en torno a los 0,4 g/l. En cuanto a la impedancia, consecuentemente con lo anterior, se tiene un comportamiento típico de los líquidos iónicos inhibidores hasta aproximadamente el valor anterior. Todo hace indicar que su comportamiento como inhibidor podría ser bueno. Sin embargo, esto no se puede afirmar ya que se vuelven a formar picaduras en su superficie, muy agresivas si se tiene sumergida la probeta más de 24 horas.

Conclusión general: La mayoría de las combinaciones material/medio/líquido iónico estudiadas no han producido un descenso en la corrosión del metal y, los pocos casos que poseen un buen comportamiento en este sentido, deben quedar descartados por la formación de picaduras en el metal al que deben proteger.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

7 Bibliografía

1. **Huerta, Enrique Otero.** *Corrosión y degradación de materiales.* s.l. : Síntesis, 2001.
2. **John O'M Bockris, Amulya K.N. Reddy.** *Electroquímica moderna.* s.l. : Reverte, 1979.
3. **Fernández, Jose A. González.** *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas.* 1989.
4. Industeel. [En línea] <http://www.industeel.info/>.
5. Aviación Argentina. [En línea] <http://www.aviacionargentina.net/>.
6. Salvent Innovation. [En línea] <http://www.globalchemmade.com/company/3744/>.
7. Sigma - Aldrich. [En línea] <http://www.sigmaaldrich.com/>.
8. Solvionic. [En línea] www.solvionic.com.
9. Chemical Book. [En línea] www.chemicalbook.com.
10. Princeton Applied Research. [En línea] www.princetonappliedresearch.com/.
11. Radiometer Analytical. [En línea] www.radiometer-analytical.com/.
12. Science Direct. [En línea] <http://www.sciencedirect.com/>.
13. Gamry Instruments. [En línea] <http://www.gamry.com>.